

Kaufhold



Digitized by the Internet Archive
in 2026

DAS PHOTO- UND DUNKELSTROMVERHALTEN
VERSCHIEDENER PHTHALOCYANINE IM VAKUUM UND
UNTER DEM EINFLUSS VON GASEN

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

vorgelegt von
Jürgen Kaufhold
aus Eisenach

1962

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen
Fakultät unter dem Dekanat von Prof.Dr.Th.Wieland.



1. Gutachter: Professor Dr. H. Hartmann
2. Gutachter: Professor Dr. P. Royen

Meinen Eltern gewidmet

I n h a l t s ü b e r s i c h t

1	<u>Einleitung</u>	1
1 1	Elektrische Eigenschaften anorganischer Festkörper, Chemisorption und Katalyse ..	1
1 2	Elektrische Eigenschaften organischer Festkörper	3
1 3	Phthalocyanine als Modellsubstanzen für die Untersuchung des Gaseinflusses auf die Leitfähigkeit organischer Festkörper	6
2	<u>Grundlagen für die ermittelten Meßgrößen</u>	10
2 1	$\Delta E_D'$ - Werte und ΔE_H - Werte für anorganische Halbleiter	10
2 3	ΔE_D - Werte und ΔE_H - Werte für organische Halbleiter	12
3	<u>Meßmethode und Meßanordnung</u>	15
3 1	Probenherstellung und -anordnung	15
3 2	Meßzelle	15
3 3	Leitfähigkeitsmessungen	17
3 4	Darstellung und Reinigung der untersuchten Substanzen	20
4	<u>Meßergebnisse</u>	23
4 1	Phthalocyanine mit geringer Dunkelleitfähigkeit und großem Photoeffekt	26
4 11	Metallfreies Phthalocyanin	26
4 12	Kupferphthalocyanin	31
4 13	Zinkphthalocyanin	41
4 2	Phthalocyanin mit mittlerer Dunkelleitfähigkeit und geringem Photoeffekt	45
4 21	Kobaltphthalocyanin	47

4 3	Phthalocyanine, die bei hoher Dunkelleitfähigkeit keinen Photoeffekt aufweisen	49
4 31	Eisenphthalocyanin	49
4 32	Nickelphthalocyanin	52
4 4	Zusammenfassung der Meßergebnisse	55
5	<u>Veränderungen der Absorptionsspektren der Phthalocyanine, hervorgerufen durch die Gasbehandlung</u>	59
6	<u>Diskussion der Meßergebnisse und Deutung des Gaseinflusses auf das Leitfähigkeitsverhalten der Phthalocyanine</u>	68
7	<u>Zusammenfassung</u>	90
8	<u>Literaturverzeichnis</u>	91

1 Einleitung

1 1 Elektrische Eigenschaften anorganischer Festkörper, Chemisorption und Katalyse.

Zwischen der physikalischen Adsorption eines Gases an einem Festkörper und der meist bei höherer Temperatur deutlich hervortretenden Oberflächenreaktion, liegt ein breites Spektrum von Wechselwirkungskräften der beiden Phasen untereinander. Die Existenz solcher überwiegend reversibler Präverbindungsstadien wird hauptsächlich aus der Änderung der Oberflächenleitfähigkeit während der Gaseinwirkung gefolgert. Die z.B. unter der Wirkung von molekularem Sauerstoff auftretende Leitfähigkeitsänderung kann für verschiedene Festkörper so erklärt werden, daß ein Elektron des Festkörpers in der Nähe des adsorbierten Sauerstoffs lokalisiert wird (Chemisorption). Dabei muß es der korpuskularen Sprachregelung überlassen bleiben, im Grenzfall die Bildung eines O_2^- - Ions anzunehmen⁺) (Ionosorption). Das Elektron geht jedenfalls für einen Ladungstransport im Festkörper verloren, denn man findet aus Leitfähigkeitsmessungen, daß

- a) in halbleitenden Oxyden mit Elektronen als Majoritätsträger eine Leitfähigkeitsabnahme unter Sauerstoff auftritt (z.B. ZnO ; TiO_2) ,
- b) In halbleitenden Oxyden mit Defektelektronen als Majoritätsträger eine Leitfähigkeitszunahme unter Sauerstoff erfolgt (z.B. Cu_2O ; NiO).

Dieser Effekt ist im Prinzip auch an Metallen und Metallegierungen zu beobachten und kehrt sich um, wenn

⁺) Nach [1] ist die Elektronenaffinität des Sauerstoffs mit 0,15 eV gering, [2] gibt dagegen einen Wert von $0,95 \pm 0,45$ eV an.

ein Gas verwendet wird, das an den Festkörper Elektronen abgibt, wie z.B. CO .

Man kann in einem Modell die an der Phasengrenze Gas/Festkörper auftretenden Potentialverhältnisse mit denen vergleichen, die man an Halbleiter/Metallkontakten vorfindet und versuchen die Gesetzmäßigkeiten der dort in guter Übereinstimmung mit dem Experiment stehenden SCHOTTKYschen Schichttheorie auf die Chemisorption zu übertragen. Damit sollten sich aber diejenigen elektronischen Festkörpereigenschaften ableiten lassen, die für die Chemisorption eines bestimmten Gases optimale Potentialverhältnisse bieten.

Viele halbleitende Oxyde sind bekannte Katalysatoren für heterogene Gasreaktionen. Wenn man nun die Chemisorption eines Gasmoleküls mit dem für die Katalyse maßgebenden Reaktionsschritt identifiziert, so müßten sich optimale katalytische und elektronische Festkörpereigenschaften in eine eindeutige Beziehung zueinander bringen lassen. Entsprechende Zusammenhänge sind in der Tat aufgestellt und auch experimentell geprüft worden [3] .

Während die wesentlichen Effekte der Chemisorption durch Leitfähigkeitsmessungen, Veränderungen der Ultrarotspektren u.a. qualitativ gesichert werden konnten (insbesondere am ZnO , CuO , NiO , usw.), treten bei einer theoretischen Deutung der Kinetik der Gasreaktionen in Verbindung mit den elektrischen und elektrochemischen Größen des Festkörpers sehr große Schwierigkeiten auf. Die Ursachen dafür liegen darin,

- a) daß man auf die Untersuchung von Press- und Sinterproben angewiesen ist, die Meßergebnisse also schwanken mit den mechanischen und thermischen Größen wie Preßdruck oder Sintertemperatur und mit der Reihenfolge der Gasbelegungen der reagierenden Gase

- b) daß die bei höheren, oft für die Katalyse optimalen Temperaturen einsetzenden chemischen Reaktionen das elektronische Verhalten verfälschen
- c) daß den beteiligten Gasen kristallographisch verschieden orientierte Oberflächen angeboten werden, die wegen ihrer unterschiedlichen Elektronenaustrittsarbeit die Chemisorption beeinflussen
- d) daß die Verwendung von Einkristallen wegen der ungenügenden Oberfläche nicht möglich ist.

Die erhaltenen Meßwerte stellen daher stets einen Mittelwert über die Gesamteigenschaften aller elektronisch verschiedenen Mikrobereiche dar.

1 2 Elektrische Eigenschaften organischer Festkörper.

In den letzten zehn Jahren ist dem Leitfähigkeitsverhalten organischer Festkörper besondere Aufmerksamkeit geschenkt worden. Eine elektronische Leitfähigkeit wurde an folgenden Verbindungsklassen gefunden :

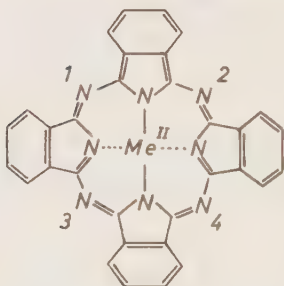
- a) Aromatischen und heterocyclischen Kohlenwasserstoffen,
- b) kationischen, anionischen und neutralen Farbstoffen,
- c) freien (beständigen) organischen Radikalen,
- d) Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen (EDA-Komplexe),
- e) in Komplexen aus Alkalimetall und aromatischen Kohlenwasserstoffen und
- f) in einigen Polymeren.

Diese organischen Festkörper zeigen Halbleitercharakter und sind im Verhalten Gasen gegenüber ähnlich aktiv wie anorganische Festkörper [4a-d], [5], [6a-c], [7], [8]. Es

lohnt sich also zu untersuchen, ob sich im Rahmen der diskutierten Fragestellung nicht einige der für anorganische Halbleiter geltenden Schwierigkeiten durch Verwendung organischer Festkörper umgehen lassen.

Zunächst muß jedoch auch hier schon ganz allgemein bemerkt werden, daß auch die Untersuchung organischer Verbindungen häufig auf größere experimentelle Schwierigkeiten stößt, deren Ursachen meist auf die mangelnde chemische, thermische und mechanische Stabilität, in der Kleinheit der Effekte und in der Ausbildung von Sperrschichten zum Kontaktierungsmaterial zu suchen sind.

Ein Teil dieser Schwierigkeiten lassen sich durch eine günstige Auswahl der zu untersuchenden Substanzen vermeiden. Dies ist der Grund weshalb z.B. Anthracen oder einige Polycyclen sehr häufig als Modellsubstanzen untersucht werden. Zu den bevorzugten Modellsubstanzen unter den Farbstoffen gehören die Phthalocyanine⁺ (Formel A). Eine Farbstoffgruppe, deren einzelne Derivate sich bei gleichbleibendem Grundkörper durch verschiedene kovalent oder polar gebundene Zentralatome unterscheiden (von Seitengruppen im organischen Grundkörper wollen wir hier absehen). Die Verwendung dieser Verbindungen als Testsubstanzen für Leitfähigkeitsuntersuchungen bringt folgende Vorteile mit sich:



Formel A

$Me^{II} = \text{z.B. Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$

a) Sehr gute thermische und chemische Stabilität. Die Reinigung der Substanzen kann durch Hochvakuumsublimation oder in einem Inertgasstrom bei reduziertem Druck und 300 - 500 °C erfolgen [9]. Der Reinheitsgrad

+) Im Folgenden als PHTH abgekürzt.

der Verbindungen läßt sich leicht spektralphotometrisch an dünnen aufgedampften Schichten erkennen. Die thermische Stabilität würde ausreichen, um Leitfähigkeitsuntersuchungen bis 250°C auch im Hochvakuum zu erlauben. Einige der Metallderivate, so Co-, Ni-, Pt- PHTH erweisen sich auch Sauerstoff gegenüber als erstaunlich stabil.

- b) Da es sich um neutrale Farbstoffe handelt, fehlen hier Anionen bzw. Kationen, so daß eine ionische Leitfähigkeit ausgeschlossen werden kann. Tatsächlich haben z.B. bei den Triphenylmethanfarbstoffen die im Festkörper vorhandenen Anionen einen Einfluß auf die Dunkelleitfähigkeit.
- c) Metallfreies PHTH und ein Teil der Metallderivate (z.B. Cu-, Zn-, Co- PHTH) zeigen einen Photoeffekt. Als Farbstoffe absorbieren sie im sichtbaren Spektralbereich und erlauben so eine einfache Prüfung lichtelektrischer Eigenschaften [10], [11].
- d) Durch Sublimation in einem Inertgasstrom lassen sich Einkristalle züchten, die längs der kristallographischen b-Achse gestreckt sind (Größe etwa $10 \times 1 \times 0,3$ mm). Leider ist die mechanische Stabilität dieser Kristalle gering, so daß sie beim Einspannen in Elektrodenhalterungen häufig zerstört werden. Schwierigkeiten bereitet auch eine thermisch beständige Kontaktierung. So lockern sich z.B. aufgedampfte Goldelektroden bei mehreren Leitfähigkeitsmessungen bis 150°C ; besser eignen sich Kontaktierungen aus Leitsilberpaste [9].
- e) Die Kristallstruktur des PHTH und einiger seiner Metallderivate sind bekannt [13]. Wie Tabelle I zeigt, ändern sich die Dimensionen der Elementarzelle beim Austausch eines Metallzentralatoms nur um einige

Prozent. Die Kristallklasse und die Raumgruppe ($P 2_1/a$) bleiben erhalten.

1 3 Phthalocyanine als Modellsubstanzen für die Untersuchung des Gaseinflusses auf die Leitfähigkeit organischer Festkörper. Problemstellung.

Ersetzt man in den Phthalocyaninen die N - Atome 1 - 4 (Formel A) durch CH - Gruppen, so entsteht ein Porphyrinring, d.h. diejenige Grundstruktur von der sich z.B. der Blutfarbstoff Hämin und das Chlorophyll ableiten. Beide Stoffe sind aber als biologische Gasüberträger in vitro bekannt. Es ist zu erwarten, daß die gasübertragenden Eigenschaften auch nach dem Austausch CH gegen N erhalten bleiben. Dementsprechend findet man, daß an dünnen Filmen sowohl von Chlorophyll als auch an Filmen von Cu-, Zn- und Mg - PHTH eine Änderung der Oberflächenleitfähigkeit unter Sauerstoff auftritt [5], [6b]. Die Phthalocyanine bieten als Modellsubstanzen für unsere Untersuchungen neben allgemein günstigen Eigenschaften (vergl. a - e S. 4/5), die sie gegenüber anderen organischen Verbindungen auszeichnen, somit den Vorteil der Gasempfindlichkeit

Die in organischen Molekülgittern herrschenden Gitterkräfte sind VAN DER WAALSscher Art, d.h. im wesentlichen Pol-, Induktions- und Dispersionskräfte. Unter ihrem Einfluß erleiden die Gitterbausteine relativ geringe Eigenschaftsänderungen. Für die Phthalocyanine bleibt außerdem die Raumgruppe des Gitters erhalten. Daher sollten merkbare Leitfähigkeitsänderungen durch Gase im Gegensatz

Kristalldaten der Phthalocyanine.

(Aus: J.M. Robertson: "Organic Crystals and Molecules"
Cornell Univers. Press, Ithaca N.Y. 1953 S. 263.

(Die mit einem x versehenen Verbindungen sind in der vorliegenden Arbeit untersucht worden).

VERBINDUNG	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β (°)	Dichte [g·cm ⁻³]
x C ₃₂ H ₁₈ N ₈	19,85	4,72	14,8	122,2	1,445
C ₃₂ H ₁₆ N ₈ Be	21,2	4,84	14,7	121,0	1,33
C ₃₂ H ₁₆ N ₈ Mn	20,2	4,75	15,1	121,7	1,52
x C ₃₂ H ₁₆ N ₈ Fe	20,2	4,77	15,0	121,6	1,52
x C ₃₂ H ₁₆ N ₈ Co	20,2	4,77	15,0	121,3	1,53
x C ₃₂ H ₁₆ N ₈ Ni	19,9	4,71	14,9	121,9	1,59
x C ₃₂ H ₁₆ N ₈ Cu	19,6	4,79	14,6	120,6	1,61
C ₃₂ H ₁₆ N ₈ Pt	23,9	3,81	16,9	129,6	1,97

Raumgruppe : P 2₁/a

zu den anorganischen Festkörpern hier:

- a) Von den kristallographischen Flächen unabhängig sein.
- b) Die Herstellung von Sinterproben wird unnötig, da die Leitfähigkeitsmessungen reproduzierbar an dünnen Filmen erfolgen können. Dies schließt also die Abhängigkeit der Leitfähigkeitswerte von Preßdruck und Sintertemperatur aus.

Ferner ist:

- c) Eine Reaktion zwischen Gas und Zentralatom nur unter gleichzeitiger Zerstörung des organischen Restes möglich. Eine sogenannte "Anreaktion" ist also spektralphotometrisch leicht nachweisbar. Dies ist bei anorganischen oxydischen Festkörpern nicht möglich, wenn O_2 einwirkt und evtl. in das Gitter aufgenommen wird; es sei denn man verwendet z.B. O_2^{18} .
- d) Die PHTH stehen in ausreichendem Reinheitsgrad zur Verfügung.

Für die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen des Gaseinflusses auf die Leitfähigkeit von Phthalocyaninen wurden metallfreies-, Fe-, Co-, Ni-, Cu-, und Zn- PHTH verwendet. Dabei wurde insbesondere geprüft, ob aus dem Gaseinfluss auf den Leitfähigkeitsmechanismus und auf die Art der Wechselwirkung Gas/Festkörper geschlossen werden kann. Das metallfreie PHTH hat hierbei die Funktion einer "Nullsubstanz" um den Einfluss zu bestimmen, der bei den Messungen ausschließlich von den Zentralatomen herrührt. Eigenschaftsänderungen bei den verschiedenen Metallderivaten sollten theoretisch als Wirkungen der Zentralatome erkennbar sein, die den die Grundeigenschaften bestimmenden organischen Rest gewissermaßen als freien Parameter

aufweisen. Da nach NEIMAN[12a-b] metallfreies, Ni- und Zn- PHTH diamagnetisch sind, dagegen Cu-, Co- und Fe-PHTH paramagnetisch, müßte die Verwendung von paramagnetischen Gasen für die Untersuchungen wegen der zu erwartenden starken Wechselwirkung mit der letzteren Gruppe besonders aufschlußreich sein. Daher werden O_2 , NO , NO_2 , aus bestimmten Gründen aber auch NH_3 für die Messungen benutzt.

Der Übersichtlichkeit wegen seien folgende Ergebnisse der Arbeit vorausgeschickt:

- a) Die Metallzentralatome üben bei dünnen Phthalocyaninschichten einen Einfluß auf die Höhe der Dunkelleitfähigkeit aus und bestimmen das Photoleitungsverhalten.
- b) Es existiert eine spezifische und starke Wechselwirkung Gas - PHTH, die jedoch weitgehend unabhängig vom Metallzentralatom ist.
- c) Es konnten keine Anzeichen für die Möglichkeit einer heterogen katalysierten Gasreaktion aus dem Leitfähigkeitsverhalten festgestellt werden.
- d) Die Wirkungen der Gase auf die Leitfähigkeit der PHTH läßt sich zwanglos im Sinne einer Elektronen-Donator-Acceptor-Wechselwirkung erklären, wobei der organische Rest als starker Elektronendonator wirkt. Aus dieser Tatsache sind einige interessante Folgerungen auf den Leitfähigkeitsmechanismus in organischen Halbleitern bzw. Photohalbleitern möglich.

2 Grundlagen für die ermittelten Meßgrößen.

Zu den charakteristischen Merkmalen der organischen Halbleiter und Photohalbleiter gehört die exponentielle Abhängigkeit des Dunkel- und Photostromes von der Temperatur:

$$i_D = i_{D0} \cdot \exp \left(- \frac{\Delta E_D}{2kT} \right) \quad (1)$$

$$i_H = A \cdot \exp \left(- \frac{\Delta E_H}{2kT} \right) \quad (2)$$

Wie ausgeführt sind die Wechselwirkungskräfte im organischen Festkörper im Vergleich zu Ionenkristallen oder solchen mit überwiegend kovalenter Bindung gering. Die charakteristischen Energiewerte ΔE_D bzw. ΔE_H stehen dabei in unmittelbarer Beziehung zum Gitterbaustein, das ist das wenig veränderte Einzelmolekül. Änderungen, wie sie z.B. durch Gase an den Oberflächenmolekülen organischer Festkörper hervorgerufen werden, betreffen daher auch die ΔE_D bzw. ΔE_H - Werte, und sie sollten besonders dann für die Eigenschaften der Moleküle charakteristisch sein, wenn die Oberflächeneigenschaften das Gesamtverhalten der Probe bestimmen. Dies ist bei Festkörperfilmen und dünnen Schichten der Fall.

2 1 ΔE_D - Werte und ΔE_H - Werte für anorganische Halbleiter.

Im Fall der anorganischen Halbleiter läßt sich die Exponentialbeziehung (1) in einfacher Weise herleiten. Unter der Wirkung starker COULOMBScher bzw. kovalenter Gitterkräfte gehen die Gitterbausteine in einer neuen Gesamtheit auf. Aus den zugeordneten phänomenologischen Größen ergibt sich für die Ladungsträgererzeugung:

$$n = A \cdot T^{3/2} \cdot \exp \left(- \frac{\Delta E_D}{2kT} \right) \quad (3)$$

und für die Beweglichkeit :

$$\mu = B \cdot T^{-p} \quad (4)$$

wobei für Atomgitter p den Wert $p = 3/2$ hat. Für die Leitfähigkeit gilt aber :

$$i_D = n \cdot e \cdot \mu \quad (5)$$

somit ergibt sich :

$$i_D = K \cdot (T^{3/2-p}) \cdot \exp \left(- \frac{\Delta E_D}{2kT} \right) \quad (6)$$

und speziell für Atomgitter :

$$i_D = K' \cdot \exp \left(- \frac{\Delta E_D}{2kT} \right) \quad (7)$$

Dabei ist außerdem zu bedenken, daß ΔE_D temperaturabhängig ist und näherungsweise durch $\Delta E_D(t) = \Delta E_D(t_0) + \alpha t$ beschrieben wird. Allerdings erweist sich meist die Beziehung (7) in den für Untersuchungen benutzten Temperaturbereichen als gültig. Die Ermittlung des ΔE_D - Wertes erfolgt üblicherweise graphisch, indem man $\log i_D$ gegen $1/T$ [$^{\circ}K^{-1}$] aufträgt.

$$i_D = i_{D0} \cdot \exp \left(- \frac{\Delta E_D}{2kT} \right) \quad (1)$$

$$\ln i_D = \ln i_{D0} - \frac{\Delta E_D}{2kT} \quad (8)$$

$$\frac{d(\ln i_D)}{d(1/T)} = - \frac{\Delta E_D}{2k} \quad (9)$$

Für den Fall, daß ΔE_D in [eV] ausgedrückt werden soll, erhält man nach Übergang zum dekadischen Logarithmus:

$$\frac{d(\lg i_D)}{d(1/T)} = \operatorname{tg} \alpha = - \frac{\Delta E_D}{4,6 \cdot 8,6 \cdot 10^{-5}} \quad [\text{eV}] \quad (10)$$

$$\underline{\Delta E_D = - 4 \cdot 10^{-4} \operatorname{tg} \alpha} \quad [\text{eV}] \quad (11)$$

Die Beziehung (11) kann auch zur Bestimmung von ΔE_H verwendet werden.

2 2 ΔE_D - Werte und ΔE_H - Werte für organische Halbleiter.

Die Ableitung der Gleichung (10) ist prinzipiell in ähnlicher Weise für organische Halbleiter möglich. Die Ladungsträgererzeugung bestimmt den exponentiellen Charakter der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit.

Unsicher bleibt allerdings hier der präexponentielle temperaturabhängige Faktor in Gleichung (3). Außerdem ist über die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit nur wenig bekannt. Sie ändert sich offenbar, wie Messungen am Anthracen (14) und an Molekülkomplexen (15) zeigen nur wenig mit der Temperatur. Wegen dieser Unsicherheiten enthält bei gleichem Ansatz wie (5) :

$$i_D = f(T) \cdot \exp \left(- \frac{\Delta E_D}{2kT} \right) \cdot e \cdot \mu(T) \quad (5a)$$

die Gleichung (10) noch einen temperaturabhängigen Term:

$$\frac{d(\log i_D)}{d(1/T)} = - \frac{\Delta E_D}{4,6 \cdot 8,6 \cdot 10^{-5}} + \frac{d(\ln f(T) \cdot \mu(T))}{d(1/T)} \quad (10a)$$

Dieser Term liefert, wie die später aufgeführten Meßergebnisse zeigen keinen oder nur einen konstanten Beitrag zu den ΔE - Werten. Gleichung (11) kann daher in guter Näherung zur Bestimmung der ΔE - Werte organischer Halbleiter Verwendung finden.

Zunächst ist der ΔE_D - Wert und der ΔE_H - Werte keinesfalls mit der Ionisierungsenergie des Einzelmoleküls identisch, d.h. mit dem Energiebetrag, der für den Trennprozeß $M \rightarrow M^+ + e^-$ aufzuwenden wäre. Vielmehr entsprechen die an Farbstoffen ermittelten $\Delta E_D^{(th)}$ - Werte*) in guter Übereinstimmung mit den aus der Wellenlängenabhängigkeit der Photoleitung ermittelten $\Delta E_H^{(\lambda)}$ - Werten im Mittel der Energie, die zur Besetzung des ersten angeregten Singulettzustandes der betreffenden Moleküle erforderlich ist (vergl. Tabelle II).

T A B E L L E II

Verbindung	$\Delta E_D^{(th)}$ [eV]	$\Delta E_H^{(\lambda)}$ [eV]	$\Delta E_H^{(th)}$ [eV]	*)	Ladungsträg- Vorzeichen
Literatur	[18]	[18]	[4b]	[4b]	[18]
Kristallviolett	1,78	1,75	0,48	VAK	-
Erythrosin	2,07	2,14	0,84	O ₂	?
Phloxin	2,08	2,08	0,86	O ₂	+
Rose bengale	2,05	2,06	1,00	O ₂	?
Acridinorange	2,28	2,30	0,24	O ₂	+
Pinacyanol	1,80	1,77	0,56	VAK	-
Orthochrom T	2,05	2,02	0,44	VAK	?
Mefr.-PHTH	1,70	1,60	0,42	?	+
Cu-PHTH	1,70	1,60	0,80	?	+
Zn-PHTH	1,80	1,60	0,80	?	+

*) Der Index (th) deutet an, daß der ΔE_D bzw. ΔE_H - Wert thermisch nach Gleichung (11) ermittelt wurde.

Ferner kann man aus der Temperaturabhängigkeit der Photoleitung gemäß (2) einen $\Delta E_H^{(th)}$ - Wert ermitteln. Diese $\Delta E_H^{(th)}$ - Werte sind in erster Näherung für viele Verbindungen gleich und liegen bei 0,4 eV oder 0,8 eV. Sie sind aber nicht mit den $\Delta E_D^{(th)}$ - und $\Delta E_H^{(\lambda)}$ - Werten vergleichbar (Tabelle II).

Ohne hier auf die Ursachen für dieses Verhalten der organischen Verbindungen einzugehen, ist also festzustellen:

- a) Eine mit dem anorganischen Fall vergleichbare Herleitung der Gleichung (11) gelingt bei analogem Ansatz bis auf einen temperaturabhängigen Term (Gleichung 10a). Die Darstellung der Meßergebnisse $\log i_D$ bzw. $\log i_H$ gegen $1/T$ ergibt im untersuchten Temperaturbereich auch für organische Festkörper Geraden. Scheinbar ist der in Gleichung (10a) zusätzlich auftretende Term zu vernachlässigen. Daher soll Gleichung (11) zur Auswertung der Meßergebnisse verwendet werden.
- b) Die $\Delta E_D^{(th)}$ - und $\Delta E_H^{(\lambda)}$ - Werte korrespondieren mit der Energie, die für die Besetzung des ersten angeregten Singulettzustandes des Moleküls aufzuwenden ist.
- c) Die $\Delta E^{(th)}$ - Werte sind von den $\Delta E_H^{(\lambda)}$ - Werten verschieden

Anmerkung zu Tab. II S.13 : * Klassifizierung der Farbstoffe auf Grund ihres Leitfähigkeitsverhaltens nach MEIER [4b].
VAK = Vakuumphotohalbleiter, O₂ = Sauerstoffphotohalbleiter
je nachdem die Photoleitung im Vakuum oder unter Sauerstoff deutlich hervortritt.

3 Meßmethode und Meßanordnung.

3 1 Probenherstellung und -anordnung.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurden mit Gold-elektroden bedampfte 15×25 mm große Quarzplatten verwendet. Der Elektrodenabstand betrug 1mm (Abb.2).



Abb.2: Quarzplatten mit Goldelektroden

Über eine Schablone wurde die Quarzplatte im Hochvakuum mit dem betreffenden Phthalocyanin bedampft. (Abb.2). Die Dicken der so erhaltenen Schichten lagen in der Größenordnung von einigen 10μ . Wie eine Röntgenstrukturuntersuchung zeigte, sind die Schichten amorph. Die Untersuchung dünner Schichten an Stelle von Ein-

kristallen umgeht einige wesentliche Schwierigkeiten, mit denen man normalerweise bei Einkristallen rechnen muß (vergl. S.5 Abschn.d). Einige allgemeine Bemerkungen zu diesem Problem finden sich auch bei NELSON [19]. Auch bei Farbstoffschichten bleibt im wesentlichen der Informationsinhalt der Meßgrößen gleich dem von Einkristallen. Das gilt insbesondere auch für die ΔE - Werte, wie die Beispiele das für einige aromatische Kohlenwasserstoffe in Tabelle III zeigen. Allerdings sind die gemessenen Leitfähigkeitswerte höher als die von Einkristallen, besonders dann wenn sehr dünne Schichten ($< 10^{-5} \text{ cm}$) untersucht werden.

3 2 Die Meßzelle.

Für die Leitfähigkeitsuntersuchungen wurden die bedampften Quarzplatten auf einen Teflonblock (Abb.3) von zwei

Tabelle III

Der elektrische Widerstand polycyclischer
Aromaten beobachtet an verschiedenen Meßzellen.

(Nach : H. Inokuchi, H. Akamatu : „Solid State Physics“ Vol. 12 (1961) S. 123, Akaden. Press - London).

Kohlenwasserstoff	Perylen	Coronen	Violanthron
Für eine kompakte (Press-, Sinter-, Kristall-) Probe $\rho_{15} [\Omega \cdot \text{cm}]$ $\Delta E [\text{eV}]$	$4 \cdot 10^{18}$ 2,0	$1,7 \cdot 10^{17}$ 1,7	$2,1 \cdot 10^{14}$ 0,85
Oberflächenzelle (dünne Schichten) $\rho_{15} [\Omega \cdot \text{cm}]$ $\Delta E [\text{eV}]$	$\sim 10^{13}$ 2,2	$10^{12} - 10^{13}$ 1,65	$\sim 10^9$
Sandwich Zelle $\rho_{15} [\Omega \cdot \text{cm}]$ $\Delta E [\text{eV}]$	$10^{18} - 10^{19}$ 2,0	$10^{17} - 10^{18}$ 1,6	$\sim 10^{14}$ 0,9

Stahlfedern gehalten, die gleichzeitig als Elektroden-
zuführungen dienten. Der Teflonblock befand sich während

der Messungen in einem
Glasgefäß, wie es in
Abb. 4 gezeichnet ist.
Dieses Meßgefäß war an
einen Thermostaten an-
geschlossen, der mit
Glycerin als Heizflüs-
sigkeit Untersuchungen
im Temperaturbereich
zwischen 25°C und 180°C
erlaubte. Um ein Tempera-
turgefälle zur Außenwand
des Gefäßes zu vermeiden,
war auch diese von der
Heizflüssigkeit temperiert.

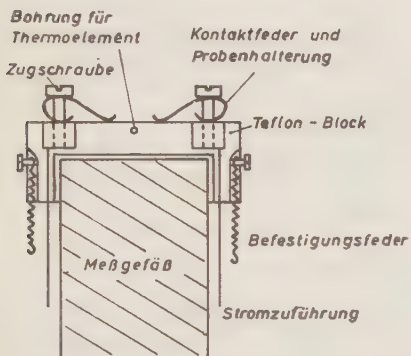


Abb. 3: Probenträger

Die Temperaturmessung erfolgte in unmittelbarer Nähe der
Probe mit einem Pt/ Pt-Rh Thermoelement.

Das Meßgefäß war an eine Hochvakuumpumpe angeschlossen.
Über eine Gasreinigungsanlage konnten außerdem die sorg-
fältig insbesondere von H_2O gereinigten Gase (O_2 ; NO ; NO_2 ;
 NH_3 u.a.) in beliebigen Drucken vorgegeben werden. Jedes
Gas wurde in einer entsprechenden Anordnung (Abb. 5) auf
die Probentemperatur vorgewärmt.

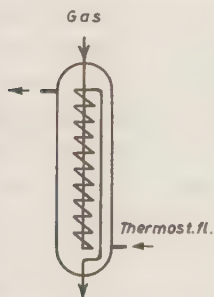


Abb. 5: Gasvorwärmer

3 3 Leitfähigkeitsmessungen.

Die Messung der Leitfähigkeit bei
verschiedenen Temperaturen und unter
verschiedenen Drucken erfolgte mit
einer Gleichstromanordnung. Die Leit-
fähigkeitsbereiche zwischen 10^{-14} und
 $10^{-9}[\text{A}]$ konnten mit einem Elektro-

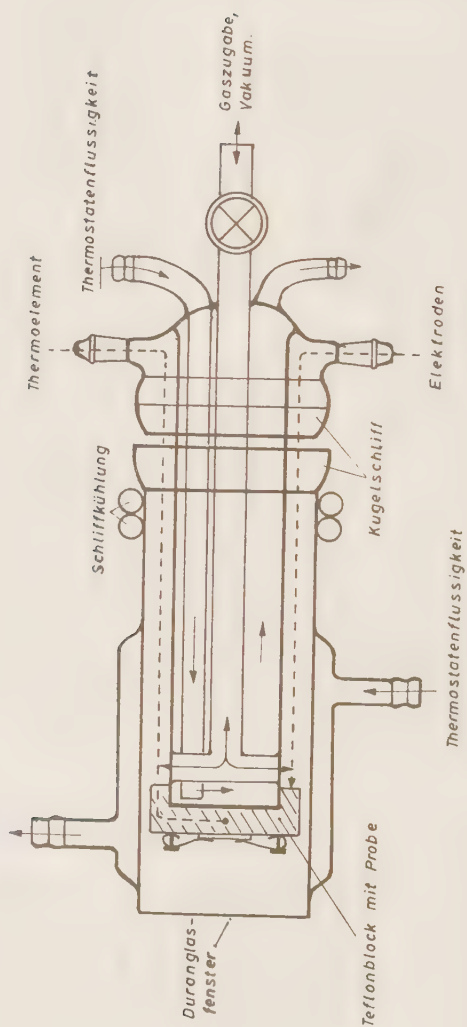


Abb. 4 : Meßgefäß

meterverstärker von FRIESEKE + HÖPFNER erfaßt werden (Abb.6),solche zwischen 10^{-9} und 10^{-3} [A]mit einem meß-

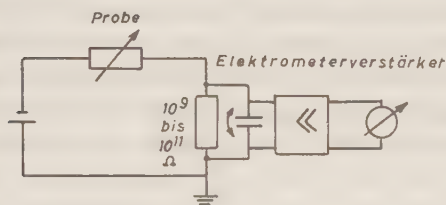


Abb. 6 : Meßanordnung.

verstärker (Nano-
amperemeter) der
Firma SIEMENS.

Beide Instrumente
ergänzten sich in
ihren Meßbereichen
sehr gut. Das Meß-
gefäß wurde durch
einen Messingkas-
ten abgeschirmt.

Falls nicht gesondert hervorgehoben, liegt an der Probe eine Spannung von 50 [V], d. h. die Feldstärke beträgt $\mathcal{E} = 500 \text{ [V} \cdot \text{cm}^{-1}]$. Eine Prüfung ergab, daß die ΔE - Werte im Intervall von $\mathcal{E} = 500 - 5000 \text{ [V} \cdot \text{cm}^{-1}]$ feldstärkenunabhängig sind. Die Schichten erfüllen oberhalb von 50°C das OHMSche Gesetz. Für $500 \text{ [V} \cdot \text{cm}^{-1}]$ treten allerdings unterhalb von 30°C Abweichungen vom OHMSchen Gesetz auf, die am metallfreien, Cu- und Zn - PHTH mit Polarisationserscheinungen verbunden sind, deren Ursache wahrscheinlich in der Ausbildung von Raumladungen liegt.

Für die Ermittlung der $\Delta E_{\text{H}}^{(\text{th})}$ - Werte und ihrer Gasdruckabhängigkeit, wurde mit Licht des Wellenlängenintervalls $650 \pm 20 \text{ [nm]}$ senkrecht zur Richtung des angelegten Feldes eingestrahlt. In diesem Wellenlängenbereich liegt angenähert das stärkere der langwelligen Absorptionsmaxima der PHTH. Als Lichtquelle diente eine Xenon-Hochdrucklampe (XBO 162), aus deren Strahlung die erwünschte Wellenlänge mit einem Interferenzfilter der Firma BALZERS ausgesondert wurde ($T_{\text{max}} = 88\%$, $\text{HW} = 40 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}} = 650 \text{ nm}$). Die spektrale Strahldichte der Lampe betrug etwa $8 \cdot 10^{-5} \text{ [W} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{sr}^{-1}]$. In jedem Fall wurde die Probe 15 sec lang belichtet; nach dieser Zeit war in den

meisten Fällen die Photostromänderung nur noch gering. Die Wellenlängenabhängigkeit des Photoeffekts wurde bereits von PUTZEIKO [10], [11] an verschiedenen PHTH mit Hilfe der Kondensatormethode untersucht. In Übereinstimmung mit dem Verhalten anderer organischer Photohalbleiter sind Aktionsspektrum der Photoleitung und das Absorptionsspektrum weitgehend identisch. Abb.7 zeigt im Blockschema die Gesamtanordnung. Die

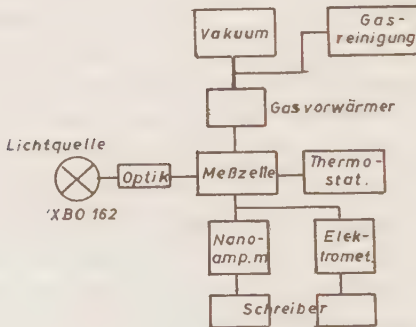


Abb. 7 : Blockschema der Apparatur.

Apparatur wurde in einem Blindversuch erprobt. Eine mit Goldelektroden versehene Quarzplatte ohne PHTH ergab erst bei 150 °C einen nachweisbaren Dunkelstrom in der Größenordnung von 10^{-14} [A]. Dieses Ergebnis war unabhängig von dem im Meßgefäß befindlichen Gas.

3 4 Darstellung und Reinigung der untersuchten Substanzen.

Die Darstellung der hier untersuchten Substanzen erfolgte

nach den Vorschriften von LINSTED [20] .Dabei wurde der Herstellung von metallfreiem PHTH besondere Aufmerksamkeit geschenkt,da es sich bei unseren Versuchen entgegen den Angaben von WARTANJAN [6b] als sauerstoffempfindlich erwies (s.Anhang zu diesem Abschnitt). Die Reinigung der Substanzen erfolgte einmal durch mehrfache Sublimation in einem Inertgasstrom bei reduziertem Druck,zum anderen im Hochvakuum.Dabei werden Einkristalle oder ein mikrokristallines Pulver erhalten,das an der Wandung des Sublimationsrohres haftete.Von allen hergestellten Verbindungen erwies sich das Fe - PHTH als am wenigsten stabil,was wahrscheinlich eine Folge des hohen polaren Anteils an der Bindung des Eisens zum organischen Rest ist.

3 41 Anhang: Darstellung von metallfreiem PHTH.[20]

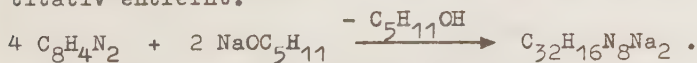
10g Phthalodinitril werden zu einer Lösung von 1,8 g Natrium in 150 cm³ Amylalkohol gegeben,und die Mischung unter Rückfluß für zehn minuten gekocht.Etwas NH₃ entsteht.Das Produkt wird heiß gefiltert und mit Alkohol und Äther gewaschen.Das Endprodukt ist das Dinatrium - PHTH.

Im 2 Na - PHTH wird das Natrium bei Behandlung mit Wasser oder verdünnten Mineralsäuren gegen Wasserstoff ausgetauscht,Nach [20] enthält die Verbindung bei

15 stündiger Behandlung noch 2,5 % Na (90°C)

3 tägiger Behandlung noch 0,52 % Na (")

Durch verdünnte Säuren wird das Na sehr schnell quantitativ entfernt.



Wenn wir voraussetzen, daß keine Schwermetallamylate aus evtl. Verunreinigungen des Natriums gebildet werden und evtl. vorhandene Schwermetallionen bei der Siedetemperatur des Amylalkohols (137°C) nicht mit Phthalodinitril reagieren, so kann angenommen werden, daß das entstandene Dinatrium-Phthalocyanin frei von Schwermetall - PHTH ist. Die in Frage kommenden anderen Me - PHTH geben jedoch ebenfalls bei Behandlung mit verdünnten Säuren ihr Metallatom ab. Nach mehrtägigem Kochen des $2\text{Na} - \text{PHTH}$ mit Wasser wurde abfiltriert getrocknet und nochmals mit $2\text{n} - \text{H}_2\text{SO}_4$ ausgekocht. Die Rücktitration mit $2\text{n} - \text{NaOH}$ ergab, daß dabei keine Schwefelsäure verbraucht worden war und somit alles Natrium entfernt sein sollte. Das so erhaltene PHTH wurde wie üblich im Hochvakuum gereinigt.

4 Meßergebnisse .

Um für die einzelnen Phthalocyanine untereinander vergleichbare Meßergebnisse zu erhalten, mußte eine bestimmte Reihenfolge der Gasbelegungen eingehalten werden, denn besonders unter der Wirkung des NO und NO₂ ist eine Reaktion zwischen Farbstoff und Gas nicht auszuschließen. Die Meßergebnisse bleiben dann nicht unabhängig von der Vorbehandlung. Mit wenigen Ausnahmen wurde daher die Temperaturabhängigkeit der Hell- bzw. Dunkelleitung nacheinander im Vakuum, O₂, NO, NO₂ und NH₃ bestimmt. Die Proben temperatur betrug bei der Gaszugabe meist 150 °C. Zwischen den verschiedenen Gasbelegungen lagen Perioden, in denen die Probenoberfläche bei 150 °C und 10⁻⁵ Torr gereinigt wurde. Eine Reversibilität der Gaseffekte war nur im Falle des O₂ und des NH₃ zu finden. Die durch NO und NO₂ hervorgerufenen Leitfähigkeitsänderungen bleiben auch im Hochvakuum erhalten. NH₃ überdeckt die Wirkung von NO und NO₂ vollständig; die Proben verhalten sich unter 700 Torr NH₃ wie im Hochvakuum. Allein das Abpumpen des NH₃ jedoch, läßt die Wirkung des NO bzw. NO₂ wieder im ursprünglichen Ausmaß hervortreten.

Nach den vorliegenden Messungen lassen sich die PHTH in drei Gruppen aufteilen :

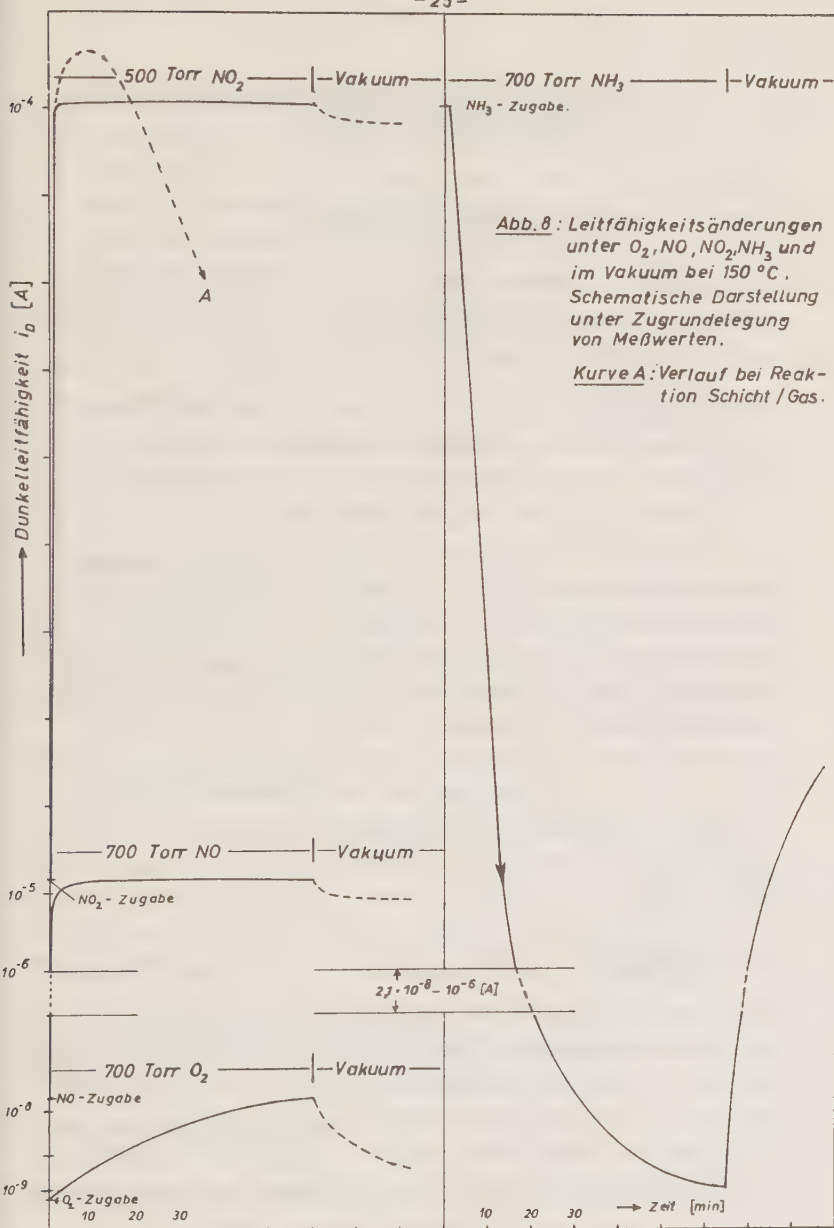
- a) Verbindungen, die bei Z. T. im Vakuum eine niedrige Dunkelleitfähigkeit (10⁻¹⁴ - 10⁻¹² [A]) und einen relativ großen Photoeffekt zeigen (Faktor 10² - 10³). Hierzu gehören das metallfreie-, Cu- und Zn- PHTH.
- b) Co - PHTH nimmt eine gewisse Mittelstellung ein, indem es bei einer Dunkelleitfähigkeit von ~10⁻¹³ [A] nur einen sehr kleinen Photoeffekt zeigt (Faktor bei ZT. ~ > 1,5).

- c) Verbindungen, die bei ZT. im Vakuum einen hohen Dunkelstrom ($10^{-10} - 10^{-11}$ [A]) und keinen Photoeffekt zeigen. Diese Eigenschaften haben Fe- und Ni- Phthalocyanin.

Um einen Eindruck von der Größe und der Geschwindigkeit des Gaseinflusses auf die Leitfähigkeit der untersuchten Schichten zu vermitteln, sind in Abb. 8 die am metallfreien PHTH unter O_2 , NO , NO_2 und NH_3 auftretenden zeitlichen Leitfähigkeitsänderungen dargestellt. Die Kurven sind dahingehend schematisiert, daß der Einfachheit halber die Gasbelegungen, die zeitlich nacheinander folgten hier übereinander liegen, also den gleichen Zeitnullpunkt haben. Ferner ist die Ordinate unterbrochen (zwischen $2 \cdot 10^{-8}$ und $1 \cdot 10^{-6}$ [A]) und für die Bereiche $10^{-9} - 10^{-8}$ [A] und $10^{-5} - 10^{-4}$ [A] die gleiche Maßeinheit verwendet worden. Nur so ist auf engem Raume eine lineare Darstellung möglich. Die Leitfähigkeitsänderungen sind typisch für alle PHTH, die hier untersucht wurden. Abweichungen hatten folgende Ursachen :

- a) Zu hoher Dunkelstrom, wodurch die Wirkung des O_2 unterdrückt wurde. Dies trat beim Fe- und Ni- PHTH auf.
- b) Zu große Reaktionsfähigkeit des PHTH unter NO_2 . Dann durchläuft die Leitfähigkeit ein Maximum, um dann auf unmeßbar kleine Werte abzusinken. Dies ist insbesondere beim Zn- und Fe- PHTH zu bemerken (Kurve A in Abb. 8) *).

*) Der Übersichtlichkeit wegen, werden in der Darstellung $\log i_p$ als $f(1/T)$ die Geraden mit den Buchstaben A, B, C, D, bezeichnet. Die zugeordneten Photostromgeraden erhalten die Bezeichnung A', B', C' ... usw.



4 1 Phthalocyanine mit geringer Dunkelleitfähigkeit und großem Photoeffekt.

4 11 Metallfreies Phthalocyanin

1.) VAKUUM : (Abb. 9,9a : A, A' ; B_1, B_1' ; B_2, B_2')

Unabhängig von den Herstellungsbedingungen lassen sich zwei Typen von Proben unterscheiden :

a) Solche mit einem $\Delta E_D^{(th)}$ - Wert von 1,8 [eV] (A, A')

b) Proben mit einem $\Delta E_D^{(th)}$ - Wert von 1,4 [eV].

Letztere haben einen vergleichbar kleinen Photoeffekt. (B_1, B_1' ; B_2, B_2').

Da hier wie bei anderen Messungen die Fehlergrenzen zwischen 0,05 und 0,1 [eV] liegen, ist diese Unterscheidung gerechtfertigt. Die Leitfähigkeitsänderungen unter Licht werden mit steigender Temperatur geringer, $\Delta E_H^{(th)}$ beträgt 0,60 [eV]. Wegen der unterschiedlichen ΔE -Werte schneiden sich die Geraden A, A' , B_1, B_1' und B_2, B_2' . Oberhalb des Schnittpunktes werden $\Delta E_D^{(th)}$ und $\Delta E_H^{(th)}$ identisch und der Photoeffekt wird äußerst gering. Die relative Änderung des Photostromes läßt sich im log - Maßstab $\log (i_H - i_D / i_D) = f (1/T)$ ebenfalls als Gerade darstellen.

2.) SAUERSTOFF : (Abb. 9,9a : C ; D, D' ; E, E')

Entgegen den Angaben von WARTANJAN [6b] fanden wir an den von uns hergestellten Schichten, daß die Dunkelleitfähigkeit vom Sauerstoffdruck abhängig ist. Um auszu-schließen, daß die Sauerstoffwirkung nur bei hohen Tem - peraturen auftritt, wurde die Probe bei 20 °C mit 700 Torr Sauerstoff belegt und unter dieser Atmosphäre auf-

geheizt. Dabei wurde unabhängig davon, ob sich bereits ein stationärer Leitfähigkeitswert eingestellt hat, in Intervallen von 30 Minuten nach der Temperaturerhöhung der Leitfähigkeitswert abgelesen. Wie aus den erhaltenen Meßwerten hervorgeht, beginnt die Sauerstoffwirkung oberhalb 50°C deutlich hervorzutreten und zeigt oberhalb 100°C Sättigungserscheinungen (Abb. 9: C). Die Geraden D, D' und E, E' ergeben die $\Delta E_D^{(\text{th})}$ - Werte und $\Delta E_H^{(\text{th})}$ - Werte, die unter 200 Torr und 700 Torr gefunden wurden. Sie sind im wesentlichen gleich, da die Leitfähigkeitserhöhung bei Belichtung zwar nachweisbar für die Einzelmessung ist, die Gesamtänderung jedoch innerhalb der Fehlergrenze für die $\Delta E_D^{(\text{th})}$ - Wert Bestimmung liegt.

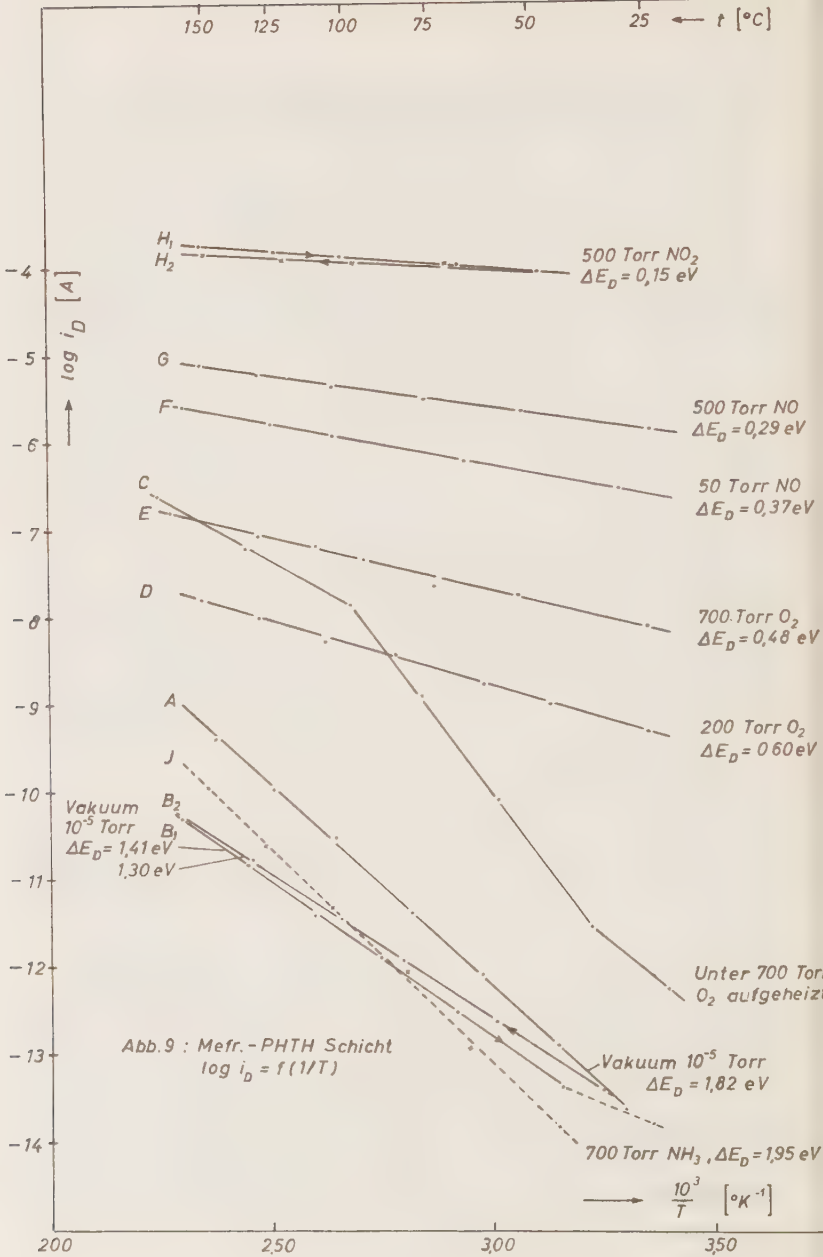
Für die Verbindungen der ersten Gruppe gilt als Regel, daß der Photoeffekt sehr klein wird, sobald die Dunkelleitfähigkeit der Proben größer als $10^{-10}[\text{A}]$ wird. Bei höherer Lichtintensität bzw. größerer Feldstärke bleibt er in dieser Gruppe auch noch bei $10^{-7}[\text{A}]$ nachweisbar.

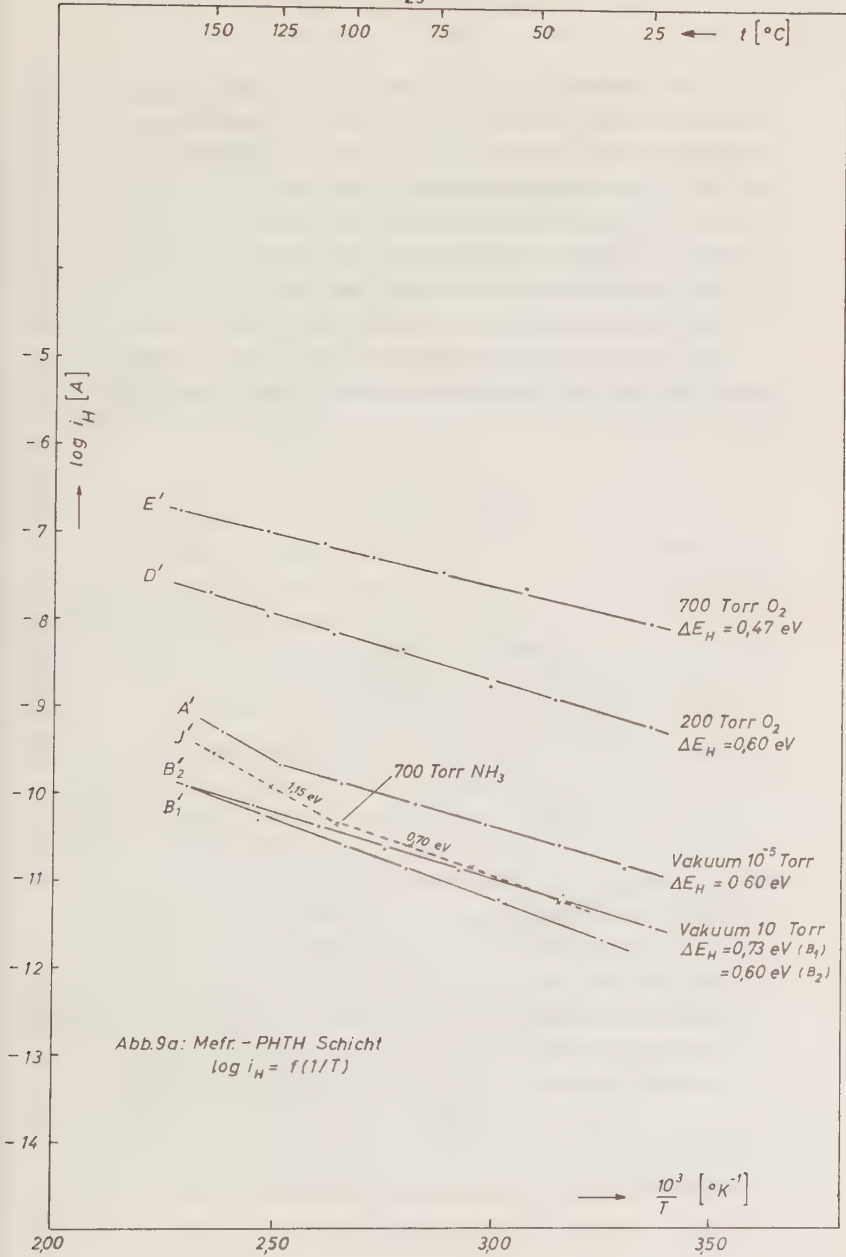
3.) STICKSTOFFMONOXYD : (Abb. 9 : F ; G)

Unter der Wirkung von NO erfolgt bei 150°C ein rascher Anstieg der Leitfähigkeit auf rund $10^{-5}[\text{A}]$. Der $\Delta E_D^{(\text{th})}$ - Wert sinkt bis auf 0,29[eV] ab, und es ist kein Photoeffekt mehr nachweisbar. Scheinbar ist die relative Stromänderung bei Belichtung für einen Nachweis zu klein geworden. Die unter NO erhaltenen Änderungen können durch einfaches Abpumpen nicht rückgängig gemacht werden. Erst NH_3 hebt die Wirkung des NO auf.

4.) STICKSTOFFDIOXYD : (Abb. 9 : H₁ , H₂)

Bei NO_2 - Zugabe (150°C) tritt ein weiterer steiler





Leitfähigkeitsanstieg auf. Der sich einstellende Leitfähigkeitswert erweist sich als weitgehend temperatur-unabhängig. Temperaturerhöhungen von 48°C auf 150°C ergeben Leitfähigkeitswerte zwischen $8,9 \cdot 10^{-5} [\text{A}]$ und $1,8 \cdot 10^{-4} [\text{A}]$. Der sich daraus ergebende $\Delta E_D^{(\text{th})}$ -Wert beträgt $0,15 [\text{eV}]$. Unregelmäßigkeiten bei der Einstellung der Leitfähigkeitswerte nach der Temperaturerhöhung, weisen darauf hin, daß oberhalb 100°C die Schicht mit dem NO_2 chemisch zu reagieren beginnt. Ebenso wenig wie beim NO kann die Leitfähigkeitserhöhung beim NO_2 durch einfaches Abpumpen rückgängig gemacht werden.

5.) AMMONIAK : (Abb. 9,9a : J, J')

Ammoniak gehört zu den Gasen, die sowohl mit NO als auch mit N_2O_3 und NO_2 in der Gasphase reagieren [21]. Im ersten Fall ist wenig über die Reaktionsprodukte bekannt; aus dem N_2O_3 sollte sich NH_4NO_2 und H_2O bilden, mit NO_2 kann NO , NH_3NO_2 oder N_2 und H_2O entstehen.

Tatsächlich hebt NH_3 die Leitfähigkeitserhöhende Wirkung des NO und NO_2 auf und die des O_2 wird vermindert. (Abb. 8). Bei NH_3 - Zugabe bis 700 Torr tritt eine rasche Leitfähigkeitsabnahme auf. Der Endwert der Leitfähigkeit ist geringer (Abb. 9 : J) als der früher im Vakuum gemessene und der $\Delta E_D^{(\text{th})}$ -Wert ist meist größer als der Vakuumwert, hier beträgt er $1,95 [\text{eV}]$. Die Wirkung des NH_3 ist teilweise reversibel und druckabhängig. Einfaches Entfernen bei 10^{-5} Torr und 150°C läßt die ursprüngliche Wirkung des NO_2 nicht wieder voll hervor treten. Nach mehrstündigem Tempern der Probe unter 700 Torr NH_3 (150°C) wird der NO_2 -Einfluß aufgehoben, der des NO bleibt jedoch erhalten und tritt im Vakuum wieder hervor. Dieses Verhalten schließt aber

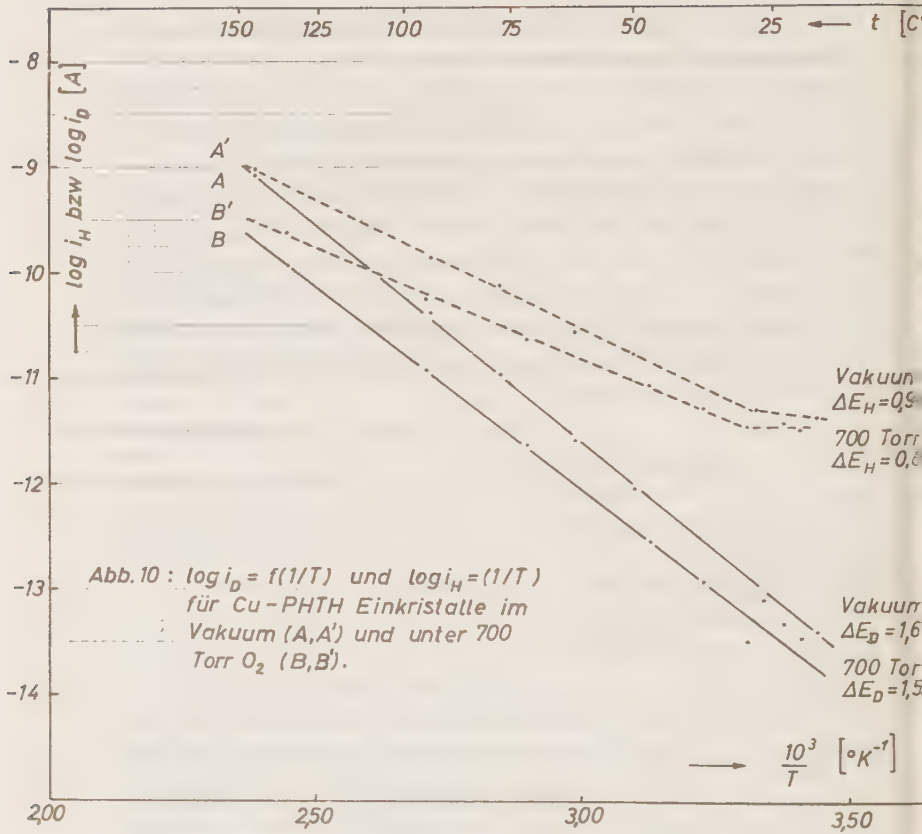
eine Reaktion des NO nach den oben angegebenen Möglichkeiten weitgehend aus.

Unter 700 Torr NH_3 tritt auch der ursprüngliche Photoeffekt wieder auf, die Leitfähigkeitsänderung unter Licht entspricht nach etwa 1 sec Belichtungszeit dem ursprünglichem Vakuumwert. Allerdings verändert sich der zeitliche Verlauf des Photostromes (Vergl. Abb. 14). Er durchläuft innerhalb der ersten Sekunde nach Belichtungsbeginn ein Maximum, um dann während der Belichtung langsam auf einen stationären Wert abzusinken. Dieser Effekt wird auch am Cu- und Zn- PHTH beobachtet und dort näher erläutert.

4 12 Kupferphthalocyanin.

Einkristalle:

Dunkelstrommessungen an Einkristallen verschiedener Phthalocyanine liegen bereits vor [9], [22], [23]. Nach [9] haben metallfreies-, Cu-, Ni- und Co- PHTH die $\Delta E_D^{(th)}$ - Werte von $1,71 \pm 0,05$ [eV], $1,64 \pm 0,03$ [eV], $1,60 \pm 0,03$ [eV] und $1,60 \pm 0,03$ [eV]. In guter Übereinstimmung ergab sich an unseren Einkristallen im Vakuum $\Delta E_D^{(th)} = 1,64 \pm 0,05$ [eV], für die Photoleitung $\Delta E_H^{(th)} = 0,96$ [eV] (Abb. 10 : A, A'). Werden die Kristalle längere Zeit unter 700 Torr Sauerstoff bei 150°C getempert, so sinkt die Leitfähigkeit geringfügig ab. Scheinbar lockern sich durch die thermische Beanspruchung die direkt auf die Kristalle gedampften Goldelektroden, so daß die Übergangswiderstände vergrößert werden. Der $\Delta E_D^{(th)}$ - Wert bzw. der $\Delta E_H^{(th)}$ - Wert sinkt auf $1,53 \pm 0,05$ [eV] bzw. $0,86 \pm 0,05$ [eV]. (Abb. 10 : B, B').



Schichten :

Aufgedampfte Schichten von Cu - PHTH zeigen in ihrem Leitfähigkeitsverhalten weitgehende Übereinstimmung mit dem metallfreien Phthalocyanin.

1.) VAKUUM : (Abb. 11 , 11a : A , A')

Vor der eigentlichen Messung wurden die Proben mehrere

Stunden bei 10^{-5} Torr und 150°C ausgeheizt. Da die Proben im Hochvakuum aufgedampft worden waren und während des Einbringens in das MeßgeräB nur für kurze Zeit bei Zimmertemperatur mit Luft in Berührung kamen, erwies sich die Leitfähigkeitsänderung, die durch das Entfernen des Restsauerstoffs von der Schichtoberfläche auftritt als gering. Aus den gut reproduzierbaren Messungen erhält man $\Delta E_D^{(th)} = 1,77 \pm 0,1$ [eV], $\Delta E_H^{(th)} = 1,06$ [eV].

Die Abbildungen 12, 12a, 12b, zeigen den Photostromanstieg bzw. Photostromabfall nach Belichtungsende im Vakuum (10^{-5} Torr), bei 100°C und 5000 [$\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$]. Bemerkenswert ist der rasche Anstieg und Abfall und die Reproduzierbarkeit des Photostromes, der in Abb. 12a bzw. 12b durch größere Zeitablenkung am Oszillographen besser aufgelöst wurde. Abb. 12b zeigt den Anstieg des Photostromes für den sich kein sinnvolles einfaches Zeitgesetz der Ladungsträgererzeugung angeben läßt. Formal kann man den Anstieg durch die Gleichung:

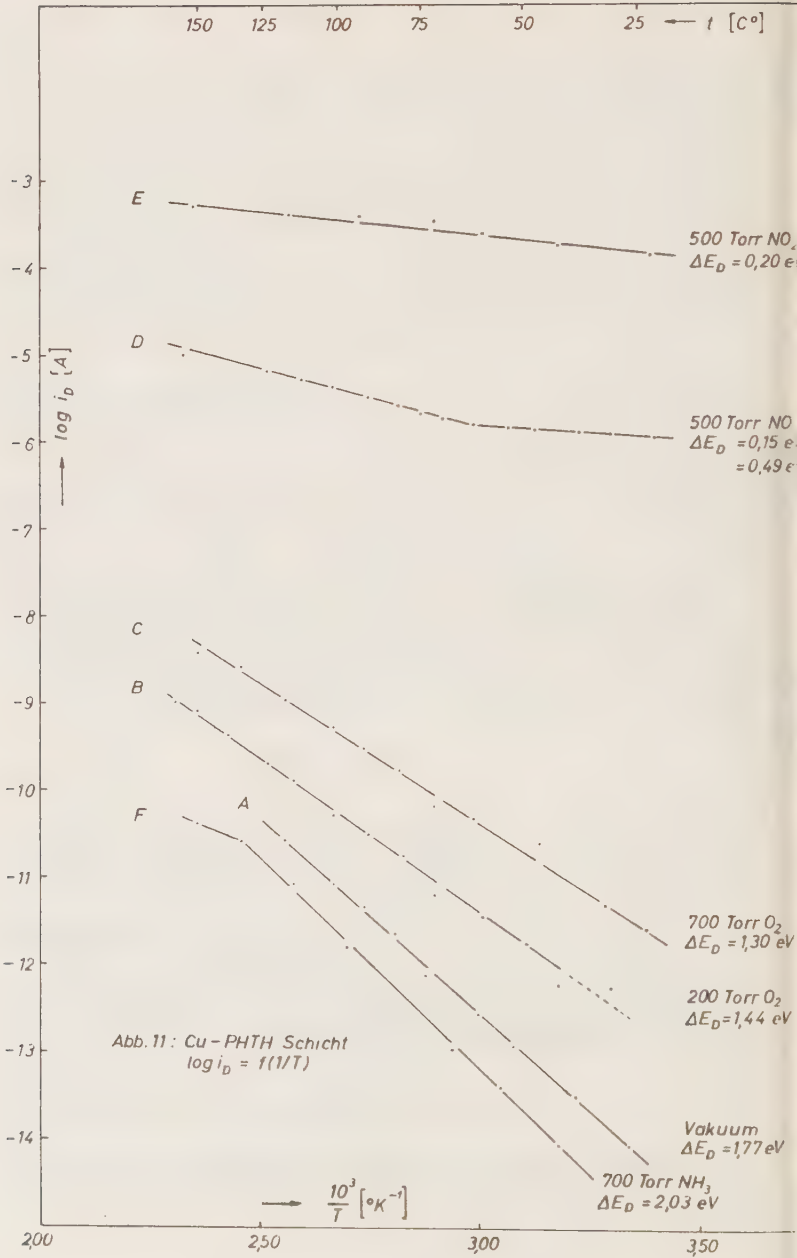
$$i_H - i_D = \frac{t}{a + bt} \quad (13)$$

beschreiben. (i_D = Ausgangswert des Dunkelstromes; i_H = Hellstrom zur Zeit t ; $i_D - i_H$ = Photostromänderung zur Zeit t ; a und b = Konstanten).

Im Gegensatz zum Anstieg des Photostromes, läßt sich der Photostromabfall nach Belichtungsende mit einem bimolekularen Reaktionsmechanismus in Verbindung bringen. Man erhält eine Gerade, wenn man

$$\frac{1}{i_s} - \frac{1}{i_t} = f(t) \quad (14)$$

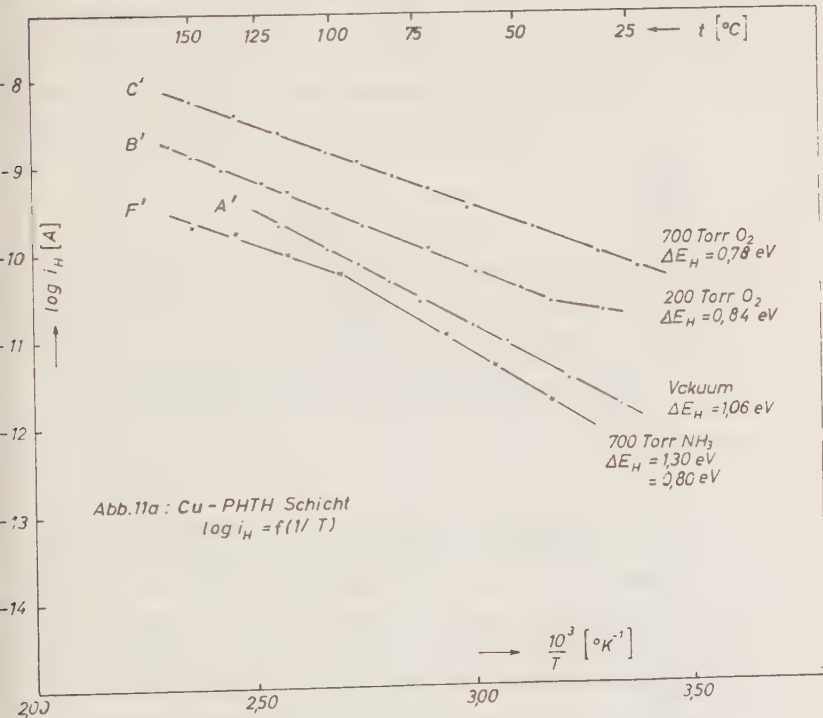
aufträgt. (i_s = Sättigungswert des Photostromes; i_t = Stromwert nach Belichtungsende zur Zeit t).



Dies gilt offenbar für alle organischen Farbstoffe.
Für einige metallphthalocyanine wird der bimolekulare
Rekombinationsmechanismus bereits von PUTZEIKC [11]
diskutiert.

2.) SAUERSTOFF : (Abb. 11 , 11a : B,B' ; C,C')

Zunächst zeigen die Abbildungen 13a und 13b zum Ver-
gleich mit der schematischen Darstellung in Abb. 8



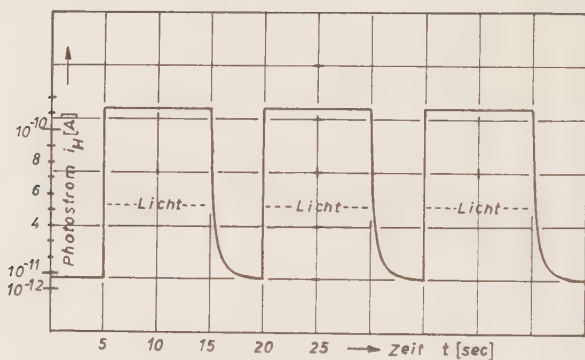


Abb. 12 : Reproduzierbarkeit des Photoeffektes am Cu - PHTH (Vakuum, 100°C).

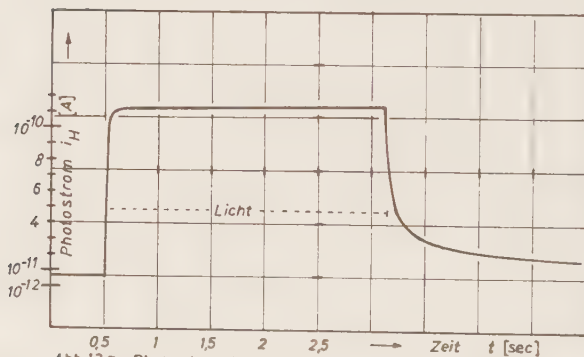


Abb.12 a : Photostromkurve von Cu - PHTH (Vakuum, 100°C).

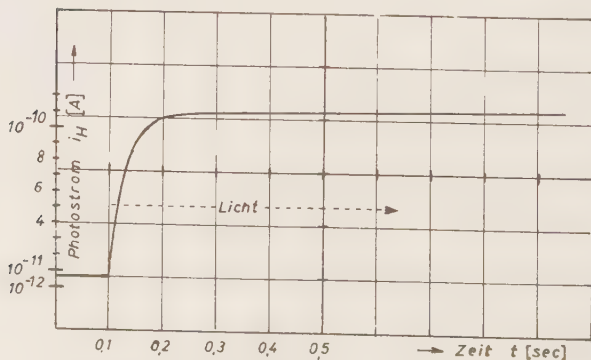


Abb.12b : Photostromanstieg von Cu-PHTH im Vakuum, bei 100°C.

nun den genauen zeitlichen Verlauf des Leitfähigkeitsanstiegs von Cu - PHTH unter der Einwirkung von 200 - bzw. 700 Torr Sauerstoff und 100 °C, ferner die Umkehr des Effekts beim Abpumpen des Sauerstoffs. Offenbar ist der zweite Leitfähigkeitsanstieg von 200 Torr auf 700 Torr O₂ relativ leicht wieder rückgängig zu machen. Um jedoch die Ausgangsleitfähigkeit von $\sim 10^{-12}$ [A] wiederherzustellen, muß die Schicht über mehrere Stunden bei 200 °C im Vakuum ausgeheizt werden. Der Leitfähigkeitsabfall erscheint dabei unter Licht steiler als im Dunkeln, wie der Kurvenverlauf bei einstündiger Belichtung zeigt.

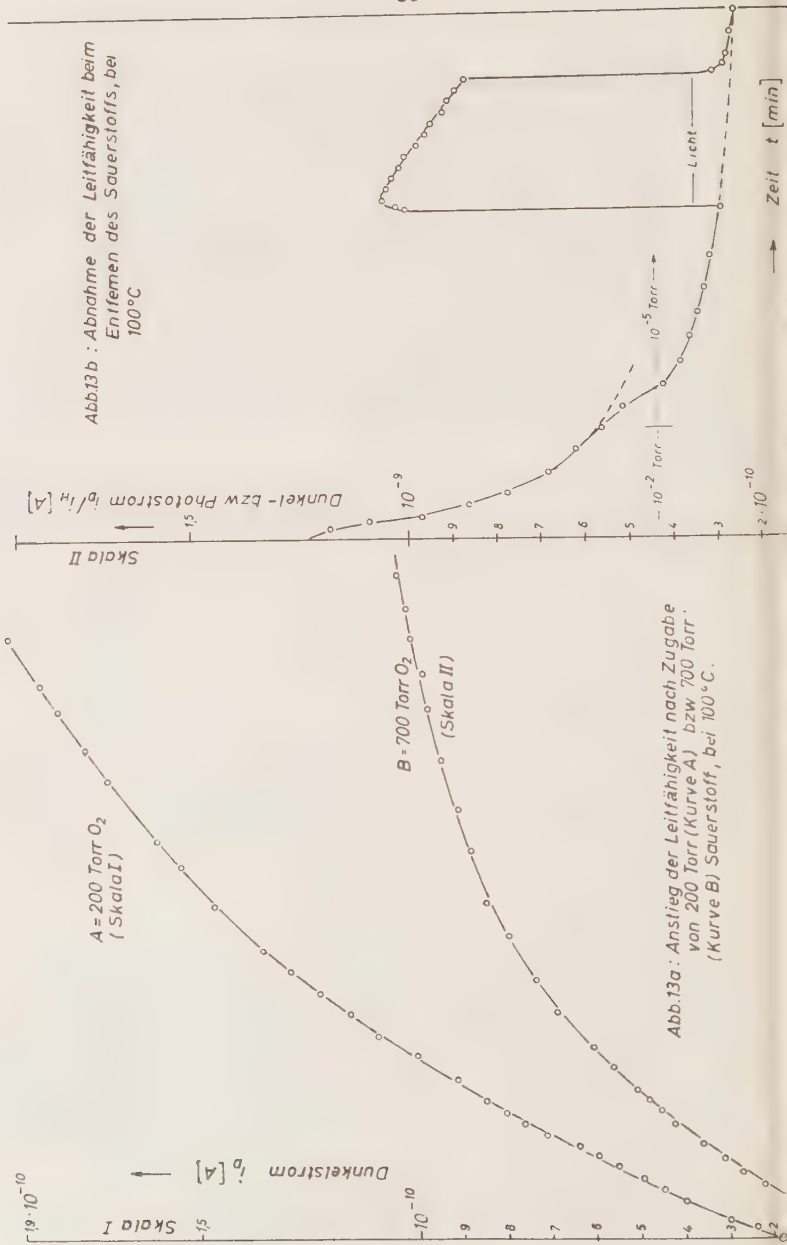
Ähnlich wie die Photostromanstiegskurve im Vakuum, läßt sich der Anstieg der Dunkelleitfähigkeit bei Sauerstoffzugabe mit dem Ausdruck :

$$i_D - i_{D_0} = \frac{t}{A + Bt} \quad (15)$$

beschreiben. (i_D = Dunkelstrom unter O₂ zur Zeit t ; i_{D_0} = Dunkelstrom zur Zeit $t = 0$; A und B = konst.). In Abweichung zum metallfreien PHTH wird der ΔE_D -Wert auch unter 700 Torr O₂ nicht kleiner als 1,30 [eV] , der ΔE_H -Wert sinkt bis auf 0,78 [eV] ab (Abb. 11 und 11a).

3.) STICKSTOFFMONOXID : (Abb. 11 : D)

Bei NO - Zugabe (150 °C) bis 500 Torr tritt wie am metallfreien PHTH ein steiler Leitfähigkeitsanstieg auf, der über 3 Zehnerpotenzen umfaßt. Man erhält aus der Messung $i_D = f(T)$ zwei Geraden verschiedener Steigung, denen ΔE_{th} - Werte von 0,49 [eV] (65°C-150°C) und 0,15 [eV] (65°C-25°C) zuzuordnen sind. Wie Messungen an anderen Schichten zeigen, kommt dem Knickpunkt keine wesentliche Bedeutung zu. Unter NO ist am Cu - PHTH kein Photoeffekt mehr nachweisbar, nur bei sehr



hohen Lichtintensitäten und hohen Feldstärken erhält man noch geringe Photostromwerte.

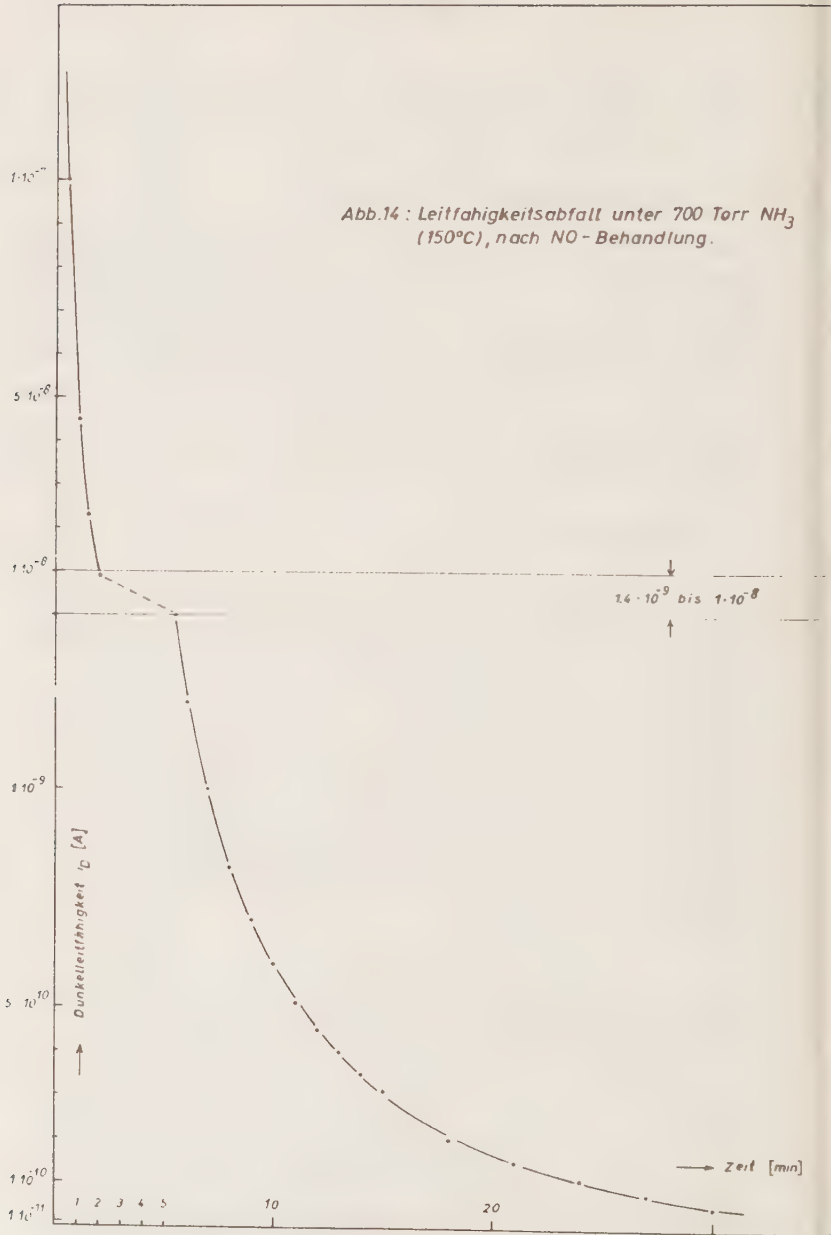
4.) STICKSTOFFDIOXYD : (Abb. 11 : E)

Unter 500 Torr erfolgt ein zusätzlicher Leitfähigkeitsanstieg auf 10^{-3} [A] (150°C). Der ermittelte $\Delta E_D^{(\text{th})}$ -Wert beträgt 0,20 [eV]. Den $\Delta E_D^{(\text{th})}$ - Werten haftet für NO_2 stets eine gewisse Unsicherheit an, die sich nicht durch eine bestimmte Fehlergrenze ausdrücken läßt, da die Ursache für den Fehler in schwer kontrollierbaren Reaktionseffekten liegt. Ein Photoeffekt kann nicht mehr nachgewiesen werden.

5.) AMMONIAK : (Abb. 11 : F , F')

Erwartungsgemäß tritt bei NH_3 - Zugabe (150°C) ein rascher Leitfähigkeitsabfall auf, der dann in niederen Leitfähigkeitsbereichen innerhalb mehrerer Stunden einen Sättigungswert erreicht. Die sich einstellenden Dunkelstromwerte liegen auch hier tiefer als die ursprünglichen Vakuumwerte. Für die Schwellenenergie erhalten wir $\Delta E_D^{(\text{th})} = 2,03$ [eV]. Den aufgenommenen Verlauf eines solchen Leitfähigkeitsabfalls unter 700 Torr NH_3 zeigt Abb. 14 in linearer Darstellung (der Ordinatenmaßstab ist geteilt und beide Hälften haben die gleiche Maßeinheit).

Mit dem Absinken der Dunkelleitfähigkeit tritt auch der Photoeffekt wieder auf. Für kurze Belichtungszeiten unterhalb 90°C bleibt er in der Größenordnung des ursprünglichen Vakuum - Wertes. Bei Belichtungszeiten < 1 sec durchläuft der Photostrom oberhalb 90°C in Abhängigkeit von der Zeit ein Maximum (Abb. 15). Ein Sättigungswert wird erst nach ungefähr 30 sec erreicht und entspricht etwa der Hälfte



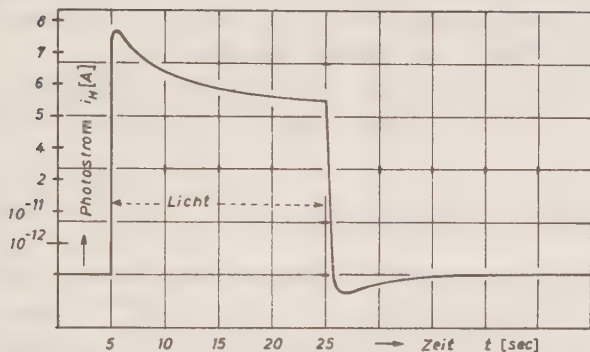


Abb.15: Photostromverlauf unter 700 Torr NH_3 , nachdem mit O_2 , NO und NO_2 vorbehandelt wurde (100°C)

des maximalen Photoeffekts. Nach Belichtungsende sinkt innerhalb von zwei Sekunden der Dunkelstrom zunächst unter seinen Ausgangswert und erst nach etwa 25 sec ist der Ausgangswert wieder erreicht. Dieser Effekt tritt besonders im Temperaturbereich von 90°C bis 120°C deutlich zutage und ist sehr gut reproduzierbar. In Abb. 11a (F') sind die Maximalwerte der Photoleitung eingetragen. Im Temperaturbereich $90^\circ\text{C} - 150^\circ\text{C}$ nimmt jedoch der Gesamtphotostrom wieder ab, so daß ein Knickpunkt in der Geraden (F') auftritt. Die beiden $\Delta E_{\text{H}}^{(\text{th})}$ - Werte sind $1,30 \text{ [eV]}$ ($25^\circ\text{C} - 90^\circ\text{C}$) und $0,8 \text{ [eV]}$ ($90^\circ\text{C} - 150^\circ\text{C}$).

4 13 Zinkphthalocyanin.

Zeigt von den untersuchten Verbindungen im Vakuum den größten Photoeffekt.

1.) VAKUUM : (Abb. 16 , 16a : A , A')

Nach mehrstündigem Ausheizen bei 150 °C ,was nur eine geringe Leitfähigkeitsänderung zur Folge hatte,wurde ein $\Delta E_D^{(th)}$ - Wert von 1,70[eV] ermittelt.

Der Photoeffekt umfaßt eine Leitfähigkeitsänderung um den Faktor 10^3 (25°C) ; als $\Delta E_H^{(th)}$ - Wert wurde 0,56[eV] gefunden.

2.) SAUERSTOFF : (Abb. 16 , 16a : B , B' ; C , C')

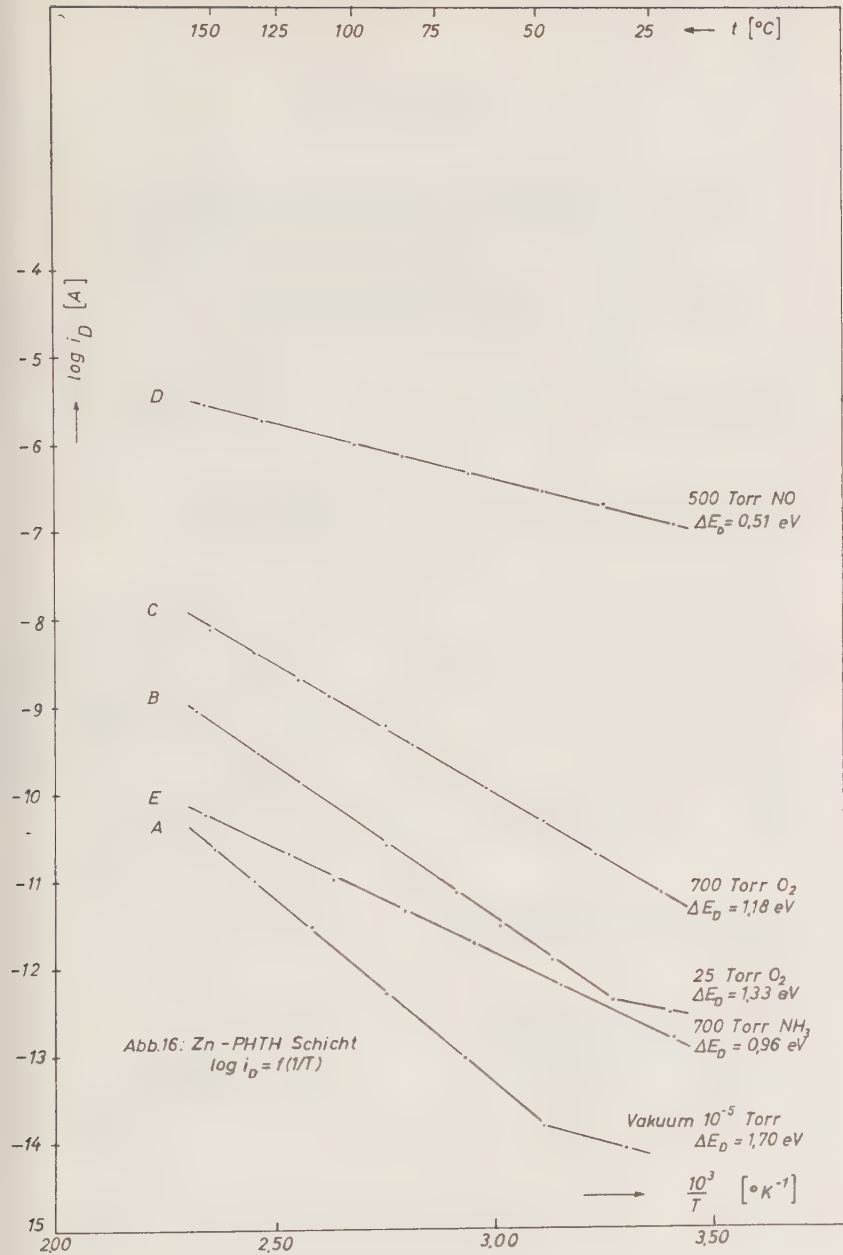
Der Leitfähigkeitsanstieg für 25 bzw. 700 Torr O₂ beträgt jeweils den Faktor 10 .Die zugehörigen $\Delta E_D^{(th)}$ - Werte sind 1,33[eV] und 1,18[eV].Auch bei höheren Sauerstoffdrucken und Temperaturen bleibt eine vergleichsweise große Photostromänderung erhalten.Als $\Delta E_H^{(th)}$ - Werte findet man 0,56[eV] , 0,60[eV] und 0,58[eV].Beim Abpumpen und Ausheizen erweist sich die Sauerstoffwirkung zu 2/3 als reversibel.

3.) STICKSTOFFMONOXYD : (Abb. 16 : D)

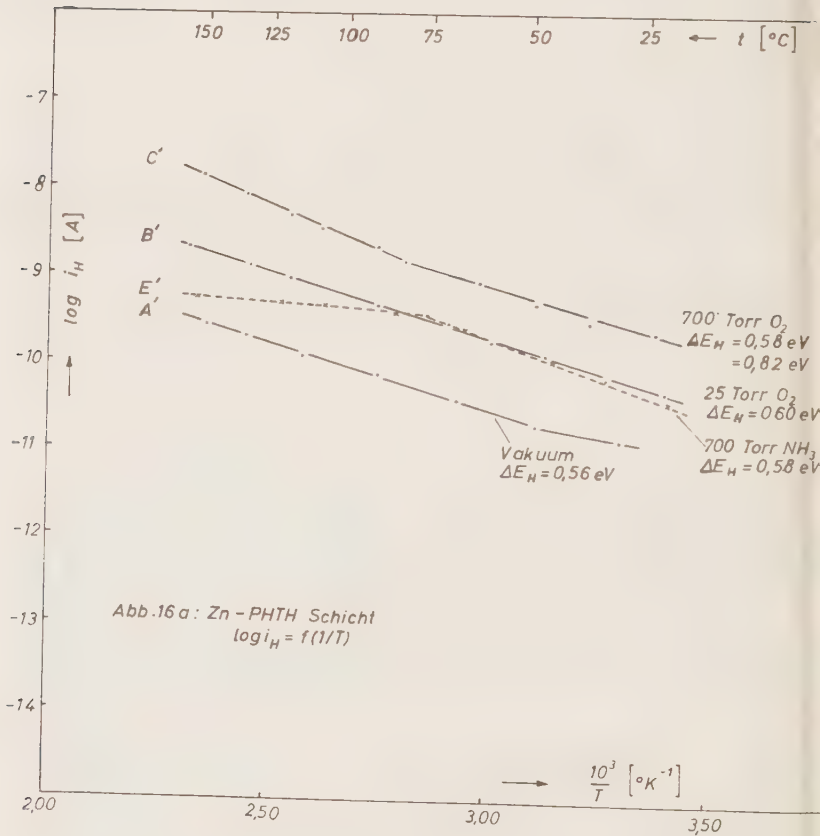
Sehr steiler Leitfähigkeitsanstieg wie bei den anderen Verbindungen dieser Gruppe bis in die Größenordnung von 10^{-6} [A].Der Photoeffekt entzieht sich dem Nachweis. $\Delta E_D^{(th)}$ ergibt sich zu 0,51[eV].Das Zn - PHTH erweist sich als wesentlich instabiler im Vergleich zum Cu - oder metallfreiem PHTH.Dies macht sich besonders bemerkbar in der Wirkung des :

4.) STICKSTOFFDIOXYD : (Abb. 8 , Kurve A)

Der durch NO₂ zunächst hervorgerufene Leitfähigkeitsanstieg durchläuft ein Maximum.Nach 60 min ist der Dunkelstrom wieder auf seinen Vakuumwert abgesunken,ohne



Sättigungserscheinungen zeigen. Es können keine definierten Leitfähigkeitsmessungen mehr ausgeführt werden.



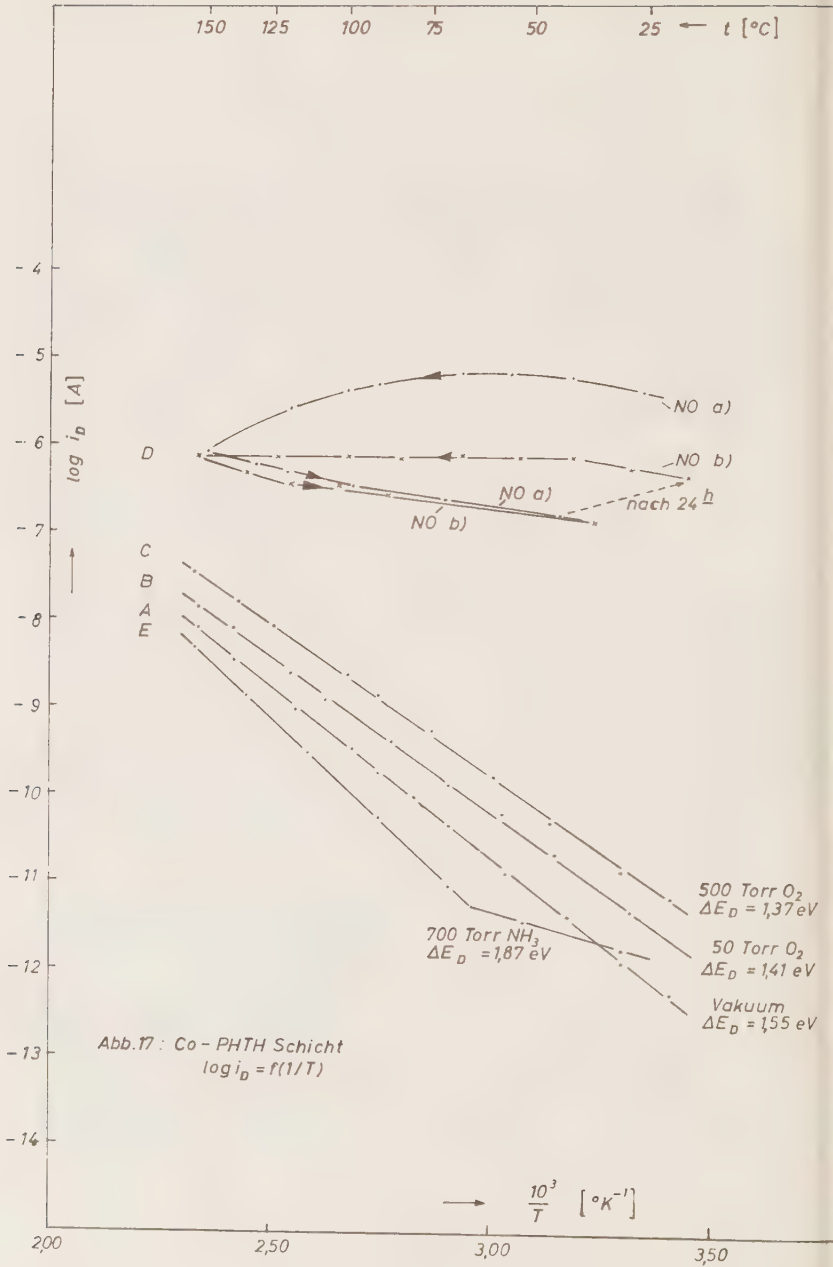
5.) AMMONIAK : (Abb. 16 , 16a : E , E')

Um jedoch wieder die Wirkung des NH_3 zu überprüfen, wurde an einer weiteren Probe sofort nach dem Entfernen des NO im Vakuum bei 150°C NH_3 hinzugegeben. Die erhaltenen Leitfähigkeitswerte liegen für vergleichbare Temperaturen über den im Vakuum gefundenen Werten (Abb. 16,16a : E,E') .Der $\Delta E_D^{(\text{th})}$ - Wert bleibt relativ niedrig und beträgt $0,96[\text{eV}]$ (Vakuum = $1,70[\text{eV}]$). Der Photoeffekt tritt wieder auf, und der Photostrom zeigt die unter Cu - PHTH geschilderten Besonderheiten.

4 2 Phthalocyanin mit mittlerer Dunkelleitfähigkeit und geringem Photoeffekt.

Die Co - Verbindung zeigt als einzige der hier untersuchten PHTH trotz niedrigem Dunkelstrom (Meßwerte bei $ZT \cdot 10^{-13} [\text{A}]$) im Vakuum nur einen kleinen Photostrom. Die Leitfähigkeitsänderungen unter Licht sind dabei so klein, daß sie zwar für jede Einzelmessung nachweisbar sind, oberhalb 50°C jedoch so klein werden, daß sie innerhalb der Fehlergrenze der $\log i_D = f(1/T)$ Geraden liegen. Die in Abbildung 17a gezeichneten Geraden A' - C' zeigen daher :

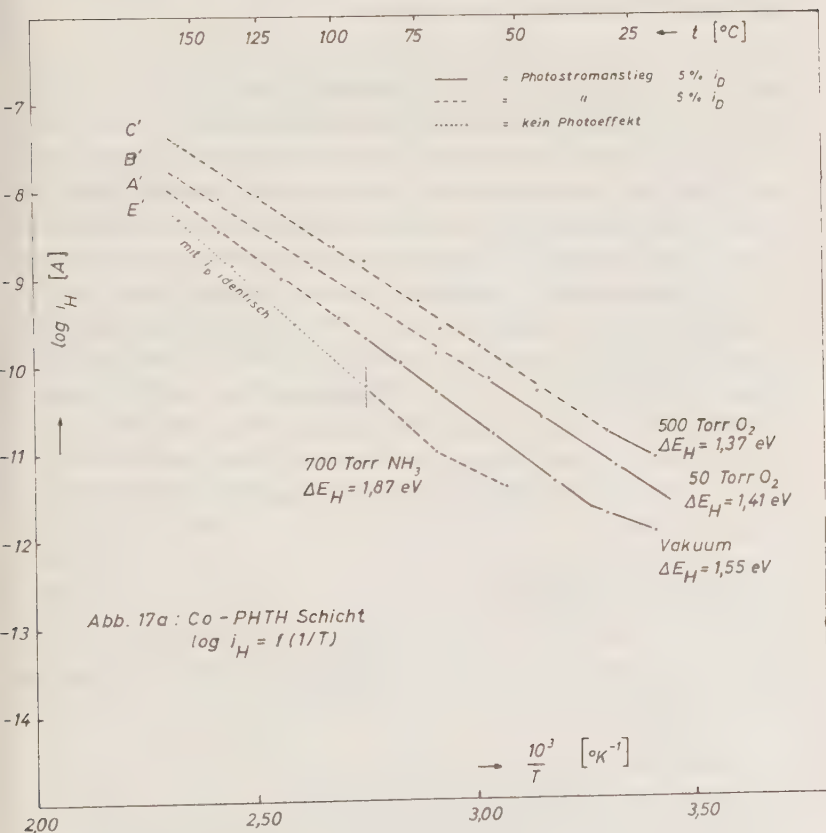
- | | |
|---------------------|---|
| Ausgezogene Linien | = Leitfähigkeitsänderung ist größer als 5 % des Dunkelstromwertes. |
| Gestrichelte Linien | = Leitfähigkeitsänderung ist kleiner als 5 % des Dunkelstromwertes. |
| Punktierte Linien | = hier sind Hell- und Dunkelstromwerte identisch. |



4 21 Kobaltphthalocyanin .

1.) VAKUUM : (Abb. 17 i 17a : A , A')

Keine Leitfähigkeitsänderungen beim Ausheizen (150 °C) der Probe im Vakuum. $\Delta E_D^{(th)}$ und $\Delta E_H^{(th)}$ sind gleich und betragen 1,55 [eV]. Der gefundene Photostromanstieg



ist sehr flach und ein stationärer Photostromwert wird erst nach einigen Minuten erreicht.

2.) SAUERSTOFF : (Abb. 17 , 17a : B , B' ; C , C')

Geringer Leitfähigkeitsanstieg für 50 Torr und 500 Torr jeweils um den Faktor zwei. $\Delta E_D^{(th)}$ und $\Delta E_H^{(th)}$ sind identisch und betragen 1,41 [eV] bzw. 1,37 [eV].

3.) STICKSTOFFMONOXYD : (Abb. 17 : D)

Die Ergebnisse für das Leitfähigkeitsverhalten von Co-PHTH weichen von den bisner bekannten ab. Erhalten bleibt nur die Tatsache einer Dunkelstromerhöhung, wie sie auch am metallfreien ,Cu- und Zn- PHTH auftritt. Das Temperaturverhalten der Leitfähigkeit zeigt jedoch, daß die Meßwerte nicht mit der früher angegebenen exponentiellen Beziehung in Einklang zu bringen sind. Offenbar finden entweder an der Schichtoberfläche temperaturabhängige Umordnungsprozesse statt, oder es erfolgt eine Reaktion. Die Kurven D - a) zeigen den Temperaturverlauf der Leitfähigkeit, wenn NO bei 150 °C hinzugegeben wird und nach einstündigem Tempern abgekühlt wurde. Die Kurven D - b) in Abbildung 17 zeigen die gleiche Messung nachdem die Probe vorher 24 Stunden bei Zimmertemperatur unter NO gestanden hat.

4.) STICKSTOFFDIOXYD :

Auf eine Darstellung der erhaltenen Meßwerte soll verzichtet werden, da sie einen zu großen Streubereich haben und nicht reproduzierbar sind.

5.) AMMONIAK : (Abb. 17 , 17a : E , E')

Trotz des abweichenden Verhaltens unter NO zeigt die Schicht unter 700 Torr NH_3 wieder im Sinne der Beziehung

(1) definierte Leitfähigkeitswerte, die in Übereinstimmung mit den bisher beschriebenen Phthalocyaninen
a) niedriger sind als die korrespondierenden Vakuumwerte b) der zugeordnete $\Delta E_D^{(th)}$ -Wert mit 1,87 [eV] höher ist als der Vakuumwert. Auch der Photoeffekt tritt wieder auf, er ist jedoch kleiner als im Vakuum. Für Temperaturen über 90 °C ist bei gleichbleibender Lichtintensität kein Photoeffekt mehr nachweisbar.

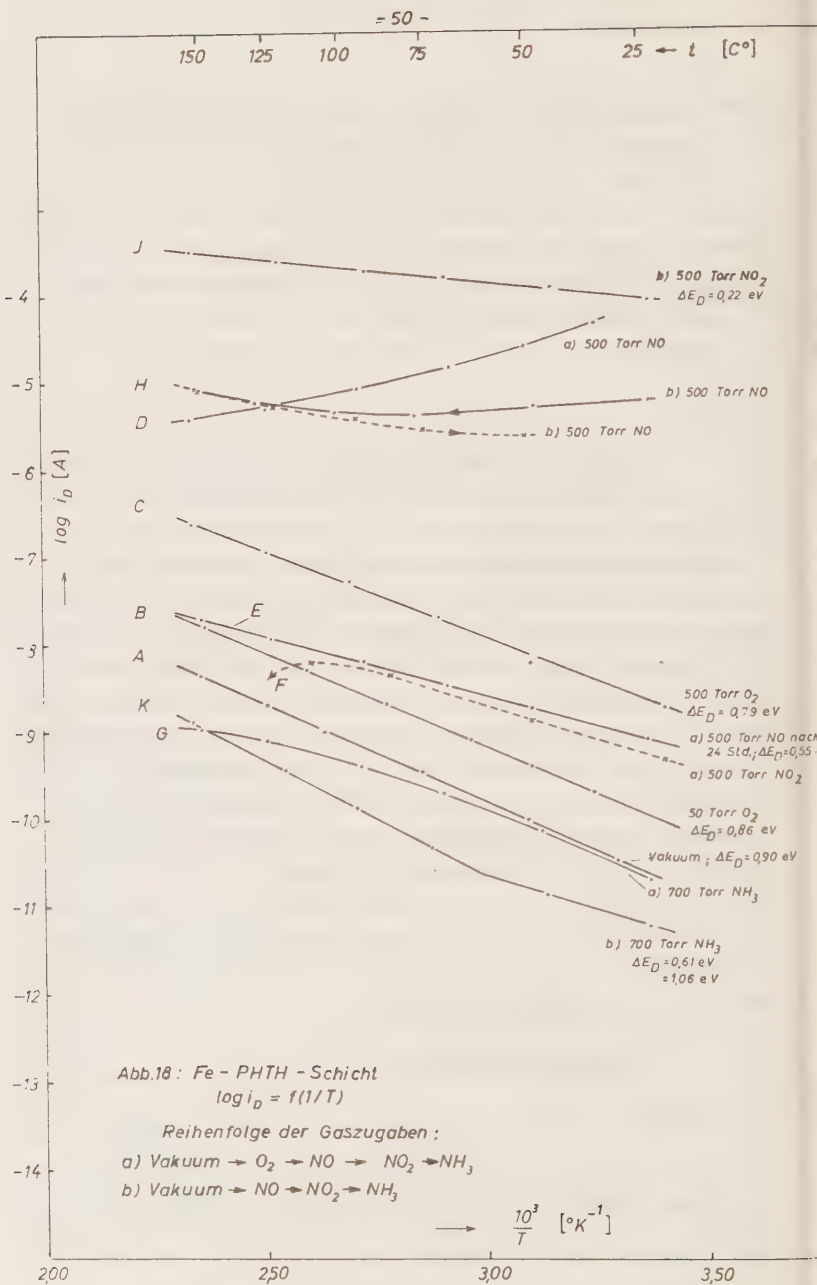
4 3 Phthalocyanine, die bei hoher Dunkelleitfähigkeit keinen Photoeffekt aufweisen.

Zu dieser Gruppe gehören Fe- und Ni- PHTH, deren Dunkelstromwerte gegenüber denen der Gruppe I bei entsprechenden Temperaturen um den Faktor $10^2 - 10^3$ höher liegen. Ferner sind die $\Delta E_D^{(th)}$ -Werte niedriger. Ein Photoeffekt ist auch bei hoher Lichtintensität nicht nachweisbar. Dieses Ergebnis kann nicht damit erklärt werden, daß die relative Leitfähigkeitsänderung unter Licht bereits zu klein ist, um gegenüber dem hohen Dunkelstrom noch nachweisbar zu sein. Wie früher (Vergl. Seite 27) beschrieben, wird der Photoeffekt bei Dunkelleitfähigkeitswerten von 10^{-10} [A] zwar sehr klein, ist aber bei hohen Lichtintensitäten und hohen Feldstärken bis 10^{-7} [A] nachweisbar. Diese Grenze liegt aber um den Faktor 10^3 über den Dunkelstromwerten der Proben bei Zimmertemperatur.

4 31 Eisenphthalocyanin.

1.) VAKUUM : (Abb. 18 : A)

Auch bei längerem Ausheizen der Probe bei 150 °C und 10^{-5} Torr sinkt der Dunkelstrom nicht ab. Als $\Delta E_D^{(th)}$ -



Wert ergibt sich $0,90[\text{eV}]$.

2.) SAUERSTOFF : (Abb. 18 : B , C)

Der unter der Wirkung von Sauerstoff auftretende Leitfähigkeitsanstieg macht bei 50 Torr das fünffache, bei 500 Torr zusätzlich das zehnfache der Vakuumleitfähigkeit aus. Kennzeichnend für Proben der Gruppe III ist, daß sich der $\Delta E_D^{(\text{th})}$ Wert unter Sauerstoff nicht ändert. $\Delta E_D^{(\text{th})}$ (50 Torr O_2) = $0,86[\text{eV}]$ und $\Delta E_D^{(\text{th})}$ (500 Torr O_2) = $0,79[\text{eV}]$. Eine über lange Zeit andauernde O_2 - Einwirkung bei 150°C führt zu Unsicherheiten in den Meßwerten. Eine Reaktion zwischen O_2 und der Schicht erscheint daher möglich

3.) STICKSTOFFMONOXYD , STICKSTOFFDIOXYD , AMMONIAK :

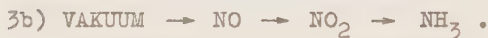
Die bei 500 Torr NO bzw. NO_2 und die bei 700 Torr NH_3 erhaltenen Meßdaten sind nicht einheitlich sondern variieren stark mit der Vorbehandlung der Proben. Zur Klärung dieses Tatbestandes wurden zwei Meßreihen durchgeführt:

3a) $\text{VAKUUM} \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_3$.

(Abb. 18 : A , B , C , D , E , F , G)

Der Fall a) zeigt also die Ergebnisse, wenn man die übliche Reihenfolge der Gasbelegungen einhält. Dabei findet man unter NO eine Umkehrung des bisher an den anderen Verbindungen ermittelten Temperaturverlaufs der Leitfähigkeit. Hier wächst die Leitfähigkeit mit sinkender Temperatur. Ein $\Delta E_D^{(\text{th})}$ - Wert kann daher nicht angegeben werden (Abb. 18 : D). Wirkt NO auf die gleiche Probe 24 Stunden lang ein, so findet man zwar nun den gewohnten exponentiellen Verlauf der Leitfähigkeit, deren Wert allerdings nun von der Größen -

ordnung ist, wie man ihn sonst an O_2 belegten Schichten findet. Als $\Delta E_D^{(th)}$ - (NO) findet man 0,55[eV]. Aber auch hier ist eine Reaktion nicht ganz auszuschließen (Abb. 18 : E). Mit Sicherheit findet bei der NO_2 -Zugabe eine Reaktion statt, die deutlich oberhalb $90^\circ C$ hervortritt (Abb. 18 : F). Bei höheren Temperaturen ist kein Leitfähigkeitswert mehr meßbar. Gibt man ohne einen stationären Leitfähigkeitswert abzuwarten NH_3 hinzu, so erhält man für Temperaturen unter $90^\circ C$ Dunkelstrom- und $\Delta E_D^{(th)}$ - Werte, die denen des Vakuums entsprechen (Abb. 18 : G).

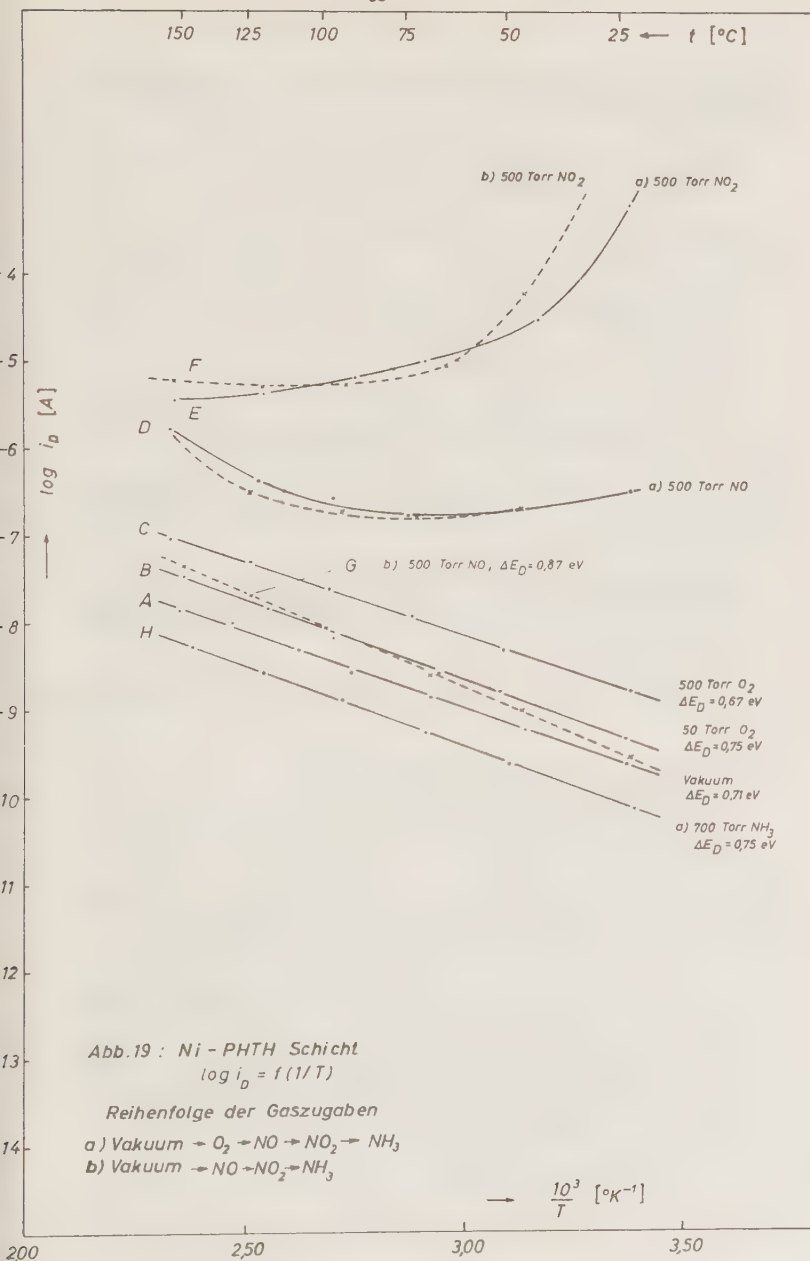


(Abb. 18 : A , H , J , K)

Im Fall b) wurde also NO ohne O_2 vorbelegung hinzugegeben. Während auch hier unter NO die Bestimmung eines $\Delta E_D^{(th)}$ - Wertes nicht möglich ist, ergibt sich für NO_2 ein wert von $\Delta E_D^{(th)} = 0,22[eV]$ (Abb. 18: H , J) Bei NH_3 - Zugabe (700 Torr) der bekannte steile Leitfähigkeitsabfall auf und der gerundene $\Delta E_D^{(th)}$ - Wert ist mit 1,06[eV] größer als der Vakuumwert (Abb. 18 : K). Die reaktionsfähigkeit des Fe - Zentralatoms scheint sich also besonders dann bemerkbar zu machen, wenn O_2 auf der Schicht haftet bzw. im Gasraum zugegen ist. Wegen des niedrigen Umladungspotentials von $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$ (0,77 V gegenüber 1,84 V für $Co^{II} - Co^{III}$ und 2,1 V für $Ni^{II} - Ni^{III}$) ist durchaus die Bildung von Fe^{III} und O_2^- denkbar. Fe^{III} - PHTH ist aber viel weniger stabil gegenüber oxydativen Einflüssen als Fe^{II} - PHTH.

4 32 Nickelphthalocyanin .

Von allen hier untersuchten Phthalocyaninen erweist



sich die Ni - Verbindung Gaseinflüssen gegenüber am stabilsten.

1.) VAKUUM : (Abb. 19 : A)

Entspricht dem Verhalten von Fe - PHTH.

$$\Delta E_D^{(th)} = 0,71 \text{ [eV]} .$$

2.) SAUERSTOFF : (Abb. 19 : B , C)

Die Leitfähigkeitswerte nehmen um den Faktor zwei (50 Torr O_2) und fünf (500 Torr O_2) zu. Das Verhalten ist wieder dem des Fe - PHTH vergleichbar, jedoch machen sich hier keine reaktiven Veränderungen bemerkbar. $\Delta E_D^{(th)} = 0,75 \text{ [eV]}$ (50 Torr) und $\Delta E_D^{(th)} = 0,67 \text{ [eV]}$ (500 Torr).

3.) STICKSTOFFMONOXYD , STICKSTOFFDIOXYD , AMMONIAK
(Abb. 19 : D , E , F , G).

Auch beim Ni - PHTH wurde die Reihenfolge der Gaszugaben variiert.

3a) $VAKUUM \rightarrow O_2 \rightarrow NO \rightarrow NO_2 \rightarrow NH_3$.

(Abb. 19 : A , B , C , D , E , F , H) .

Für NO und NO_2 ergibt sich hier kein durch ein Exponentialgesetz darstellbarer Temperaturverlauf des Dunkelstromes. Es ist außerdem insbesondere beim NO_2 eine starke Leitfähigkeitsabnahme mit sinkender Temperatur zu beobachten. $\Delta E_D^{(th)}$ - Werte können nicht angegeben werden (Abb. 19 : D , E). Unter NH_3 verhält sich die Schicht wieder wie im Vakuum, der Dunkelstrom liegt jedoch niedriger. $\Delta E_D^{(th)} (NH_3) = 0,75 \text{ [eV]}$.

3b) VAKUUM $\rightarrow$ NO $\rightarrow$ NO₂ $\rightarrow$ NH₃ . (Abb.19 : A,G,F,H)

Die Wirkung des NO auf die Leitfähigkeit ist nicht größer als die des Sauerstoffs allein, der $\Delta E_D^{(th)}$ -Wert für NO liegt sogar mit 0,87 eV höher als der entsprechende $\Delta E_D^{(th)}(O_2)$ - Wert (Abb.19 : C , G). Unter 500 Torr NH₃ ist kein wesentlicher Unterschied gegenüber 3a) zu verzeichnen.

4 4 Zusammenfassung der Meßergebnisse.

Die Ergebnisse der ausgeführten Messungen zeigen im Hinblick auf die in der Einleitung skizzierten Fragen, daß die Verwendung von Phthalocyaninen als Modellsubstanzen keine größeren Vorteile bringt. Es wurde gefunden, daß entweder

- a) die Leitfähigkeitsänderung sehr gering bleibt bzw. nicht nachweisbar ist (H₂, CO, CO₂, H₂O, N₂O),

oder

- b) die Leitfähigkeitsänderung groß ist, in einigen Fällen aber eine chemische Reaktion des Festkörpers mit dem Gas nicht ausgeschlossen werden kann (O₂, NO, NO₂). Damit werden aber die Ergebnisse der Messungen von der Vorbehandlung der Probe abhängig.

Ferner ergab sich :

- c) In zwei einfachen Testfällen, der CO - Oxydation und dem N₂O - Zerfall, konnte am metallfreien und Cu- PHTH selbst nach mehreren Stunden und unter Licht keine Volumenänderung festgestellt werden. Eine Katalysatorwirkung dieser Substanzen ist daher unwahrscheinlich. In Übereinstimmung

damit wurde keine Leitfähigkeitsänderung gefunden, die wegen der Sauerstoffbeteiligung an der Reaktion besonders dann hätte hervortreten müssen, wenn die O_2 - Chemisorption der langsamste Reaktionsschritt ist.

d) In keinem Falle erwiesen sich die Zentralatome als ausschlaggebend für das Verhalten unter O_2 , NO , NO_2 und NH_3 . Die Unterschiede waren gradueller Art. Lediglich eine sekundäre Wirkung der Metalle läßt sich erkennen. Sie bestimmen einmal das reaktive Verhalten den Gasen gegenüber (Fe-, Zn-, PHTH), zum anderen beeinflussen sie das Ausmaß der Wechselwirkung Gas/organischer Grundkörper.

Das Ergebnis d) ist um so erstaunlicher, als das Leitfähigkeitsverhalten der Phthalocyanine im Vakuum recht stark durch die Zentralatome beeinflußt wird, wie z.B. das Fehlen des Photoeffektes beim Co-, Fe- und Ni - PHTH zeigt.

In den Tabellen IV und V sind die $\Delta E_D^{(th)}$ und $\Delta E_H^{(th)}$ zusammengestellt; ferner enthält Tabelle IV die aus der langwelligen Absorptionskante ermittelten $\Delta E_H^{(\lambda)}$ - Werte. In Abbildung 20 und 20a sind die gefundenen $\Delta E_D^{(th)}$ bzw. $\Delta E_H^{(th)}$ - Werte für verschiedene Sauerstoffdrucke aufgetragen. Die verbindenden Geraden stellen aber keine Funktion $\Delta E_D^{(th)} = f(p_{O_2})$ bzw. $\Delta E_H^{(th)} = f(p_{O_2})$ dar, sie sollen lediglich diejenigen ΔE - Werte verbinden, die zu dem PHTH mit dem gleichen Zentralatom gehören. Solche Funktionen existieren offenbar nicht. Wie vielmehr auch aus Abb. 13a Seite 38 hervorgeht und aus den Erfahrungen bei den Messungen geschlossen werden kann, würde sich von etwa 100 Torr O_2 an bereits der Leitfähigkeitswert für 500 Torr einstellen; allerdings sind für kleine Drucke die dazu notwendigen Zeiten für eine sinnvolle

Tabelle IV.

Gemessene $\Delta E_D^{(M)}$ und $\Delta E_H^{(A)}$ - Werte Vergleichwerte an Einkristallen [9]

[eV]	Einkristalle	$\Delta E_H^{(A)}$	Vakuum	Sauerstoff					Stickstoff - monoxyd		Stickstoff - dioxyd	Ammoniak
				25	50	200	500	700	50	500		
Torr PHIT	Nach [9]		10^{-5}									
Meqr	171 ± 0.05	1.67	1.82 (1.41, 1.30) ¹⁾	-	-	0.60	-	0.48	0.37	0.29	0.45	1.95
Cu	164 ± 0.03	1.67	1.77	-	-	1.44	-	1.30 (1.53) ²⁾	-	0.49 (0.15) ³⁾	0.20	2.03
Zn	-	1.65	1.70	1.33	-	-	-	1.18	-	0.51	-	(0.96) ⁴⁾
Co	160 ± 0.03	1.70	1.55	-	1.41	-	1.37	-	-	-	-	1.87
Fe	-	1.67	0.90	-	0.86	-	0.79	-	-	(0.55) ⁴⁾	(0.22) ⁵⁾	1.06 (0.61) ³⁾
Ni	160 ± 0.03	1.74	0.71	-	0.71	-	0.67	-	-	(0.87) ⁵⁾	-	0.75

(1) = Zweite Probenart; 2) = Kristalle, 3) = 60-25 °C, 4) Reaktion nicht ausschließen Ben; 5) ohne O₂-Vorbehandlung

TABELLE V : Gemessene $\Delta E_H^{(th)}$ -Werte

eV	Vakuum	Sauerstoff				Ammoniak
	10^{-5}	25	50	200	700	700
Mefr.	$\begin{smallmatrix} 0,80 \\ (0,60, 0,73)^1 \end{smallmatrix}$	-	-	0,61	0,47	$\begin{smallmatrix} 0,70 \\ (1,15)^3 \end{smallmatrix}$
Cu	$\begin{smallmatrix} 1,06 \\ (0,90)^3 \end{smallmatrix}$	-	-	0,84	$\begin{smallmatrix} 0,78 \\ (0,86)^3 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0,80 \\ (1,30)^4 \end{smallmatrix}$
Zn	0,56	0,60	-	-	$\begin{smallmatrix} 0,58 \\ (0,62)^4 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0,56 \\ (0,14)^4 \end{smallmatrix}$
Co	1,55	-	1,41	-	$\begin{smallmatrix} 1,37 \\ (500 Torr) \end{smallmatrix}$	1,27
Fe	0,90	-	0,56	-	$\begin{smallmatrix} 0,79 \\ (500 Torr) \end{smallmatrix}$	1,06
Ni	0,71	-	0,71	-	$\begin{smallmatrix} 0,67 \\ (500 Torr) \end{smallmatrix}$	0,75

1) = Probeart II; 2) $1,15 > 100^\circ C$; 3) Kristalle;
4) $> 100^\circ C$

Abb. 20: $\Delta E_D^{(th)}$ für verschiedene Sauerstoffdrucke.

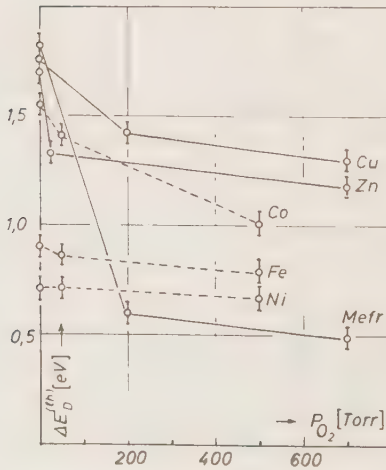
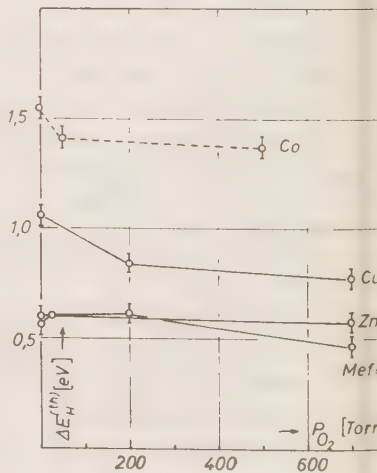


Abb. 20a: $\Delta E_H^{(th)}$ für verschiedene Sauerstoffdrucke.



Messung zu groß. Die Leitfähigkeit wächst selbst bei 150°C dann so langsam, daß sie über Stunden als stationär angesehen wird. Diese Zunahme macht sich während der Bestimmung der $\Delta E_{\text{D}}^{(\text{th})}$ -Werte dann nicht mehr bemerkbar.

Die $\Delta E_{\text{D}}^{(\text{th})}$ -Werte erweisen sich in Näherung als praktisch unabhängig vom Sauerstoffdruck mit Ausnahme von Cu - PHTH. Für den Fall, daß sie unter einen bestimmten Wert absinken, verschwindet offenbar die Photoleitung. Diese Grenze kann in Übereinstimmung mit anderen Farbstoffen aus der Literatur [4c] mit etwa $0,4\text{ [eV]}$ angegeben werden.

5 Veränderungen der Absorptionsspektren der Phthalocyanine, hervorgerufen durch die Gasbehandlung.

Die Wärmetönung der Adsorption bzw. Chemisorption wird im allgemeinen mit $1 - 10\text{ [kcal/Mol]}$ angegeben, d.h. $4 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-1}\text{ [eV/Äquivalent]}$. Die diesen Energien zugeordneten Wellenlängen liegen zwischen 3 und 30μ , also im IR - Gebiet. Unabhängig davon besteht beim organischen Festkörper die Möglichkeit, daß bei der Einwirkung von Gasen die Absorptionsspektren der Einzelmoleküle im sichtbaren Spektralbereich verändert werden. Dies kann sich in einer Verschiebung der längstwelligen Absorptionskante nach größeren Wellenlängen bemerkbar machen oder bei sehr starker Wechselwirkung in einer Veränderung des Absorptionsverlaufs. Eine starke Veränderung des Absorptionsverlaufs müßte man auch dann finden, wenn der organische Festkörper mit dem Gas reagiert. Aus diesen Gründen wurden die Absorptionsspektren der Phthalocyanine im sichtbaren Spek-

tralbereich unter Bedingungen aufgenommen, die denen während der Leitfähigkeitsmessungen entsprachen.

Zur Messung wurden über eine Schablone bekannter Fläche aufgedampfte dünne Schichten von $\sim 0,1 \mu$ Dicke verwendet. Das Spektrum wurde aufgenommen :

- a) sofort nach dem Aufdampfen ,
- b) nach 24 stündiger Sauerstoffeinwirkung bei 200°C ,
- c) nach dreistündiger NO - Einwirkung bei 160°C ,
- d) nach zehn Minuten andauernder NO_2 - Einwirkung bei 25°C und
- e) nach 24 stündigem Stehen unter NH_3 bei 25°C .

NO_2 wurde nur für so kurze Zeit hinzugegeben, um die extrem dünnen Schichten vor der vollständigen Zerstörung zu bewahren (insbesondere Zn - , Fe - und metallfreies PHTH).

Gemessen wurde mit einem ZEISS - Spektralphotometer der Logarithmus der Lichtschwächung $\log I_0/I$ als Funktion der Wellenzahl. Zur Berechnung der Extinktionswerte nach dem LAMBERT - BEERSchen Gesetz, müssen die Schichtdicken und die Konzentrationen bekannt sein :

$$\epsilon = \frac{\log I_0/I}{d \cdot c} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{millimol}} \right] \quad (16)$$

(ϵ = Extinktionskoeffizient , d = Schichtdicke [cm] , c = Konzentration [Mol/l]).

Die Konzentration des festen Farbstoffes ist konstant und gleich seiner Dichte ρ (Tabelle I , Seite 7). Die Schichtdicke wird durch einen Vergleich der $\log I_0/I$ -Werte einer angesetzten Lösung bekannter Konzentration mit den $\log I_0/I$ - Werten der abgelösten Schichten^{+)be-}

^{+) Da sich die PHTH in keinem anderen Lösungsmittel ausreichend lösen wurde konz. Schwefelsäure verwendet.}

stimmt. Die durch die Gasbehandlung veränderten Schichten eignen sich jedoch nicht mehr für diesen Zweck. Man ermittelt daher die Dicke frisch aufgedampfter Schichten und kann daraus über die bekannten ursprünglichen Festkörper $\log I_0/I$ - Werte der unbehandelten Schicht die Schichtdicken berechnen. Es gilt dann :

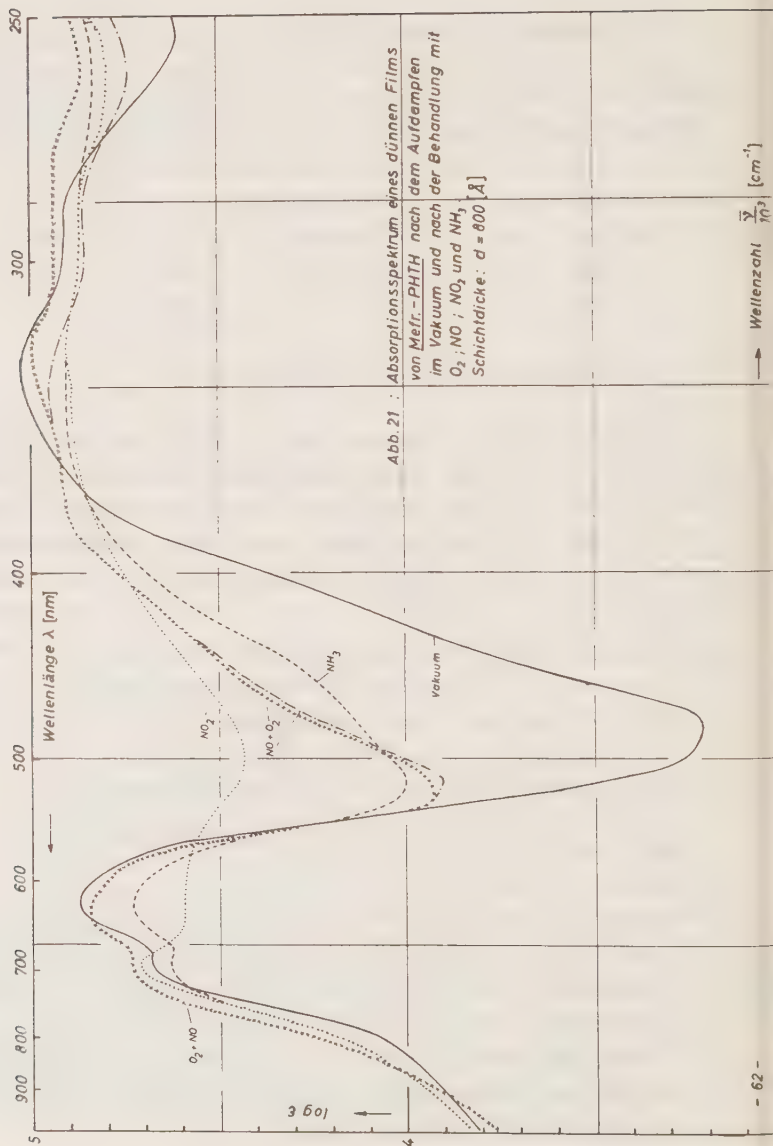
$$\varepsilon = \frac{\log I_0/I}{d \cdot g} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \right] \quad (17)$$

(g = Dichte [g/cm^3] , d = Schichtdicke [cm])

In den folgenden Zeichnungen wurde $\log \varepsilon$ gegen die Wellenzahl $\bar{\nu}$ aufgetragen (Abb. 21 - 26).

Bemerkenswert an den gefundenen Absorptionsspektren ist, daß sie ein recht gutes Abbild der Leitfähigkeitsmessungen sind und deren Ergebnis ergänzen. Den Spektren ist zu entnehmen:

- a) Zunahme der Extinktion im Gebiet zwischen $\bar{\nu} = 18000 - 27000 [\text{cm}^{-1}]$ unter Sauerstoff.
- b) Verstärkung der Sauerstoffwirkung durch NO hauptsächlich im gleichen Wellenzahlenbereich.
- c) Sehr starke Veränderungen durch NO_2 , wobei mit großer Wahrscheinlichkeit außer beim Ni - PHTH eine Reaktion beginnt.
- d) Aufhebung der Wirkung von NO_2 durch NH_3 soweit sie nicht durch Reaktion der Schicht irreversibel geworden ist. Dabei wird allerdings nicht der ursprüngliche Vakuumextinktionswert erreicht sondern die O_2/NO - Veränderungen bleiben erhalten, d.h. derjenige Zustand, der sich nach den Leitfähigkeitsmessungen zu urteilen dann wieder einstellt, wenn NH_3 im Vakuum entfernt wird.



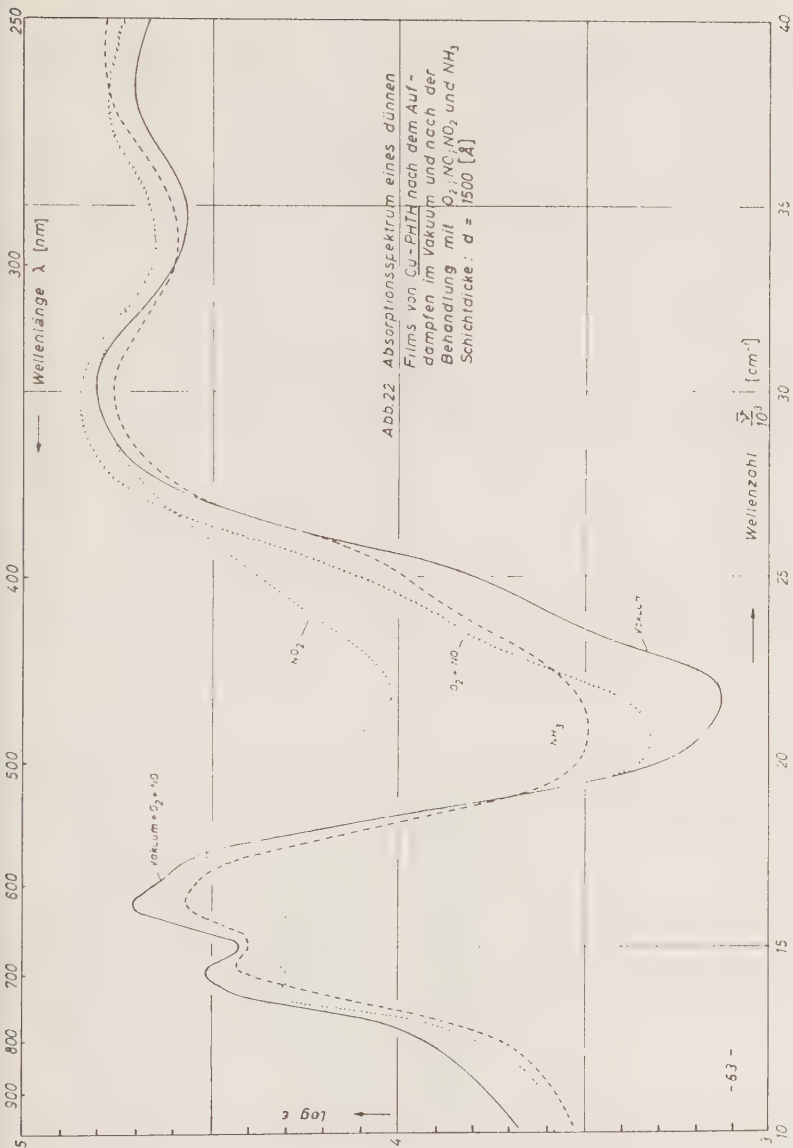


Abb.22 Absorptionsspektrum eines dünnen Films von Cu-PHT nach dem Aufdampfen im Vakuum und nach der Behandlung mit O₂, NO, NO₂ und NH₃. Schichtdicke: $d \approx 1500$ [Å]

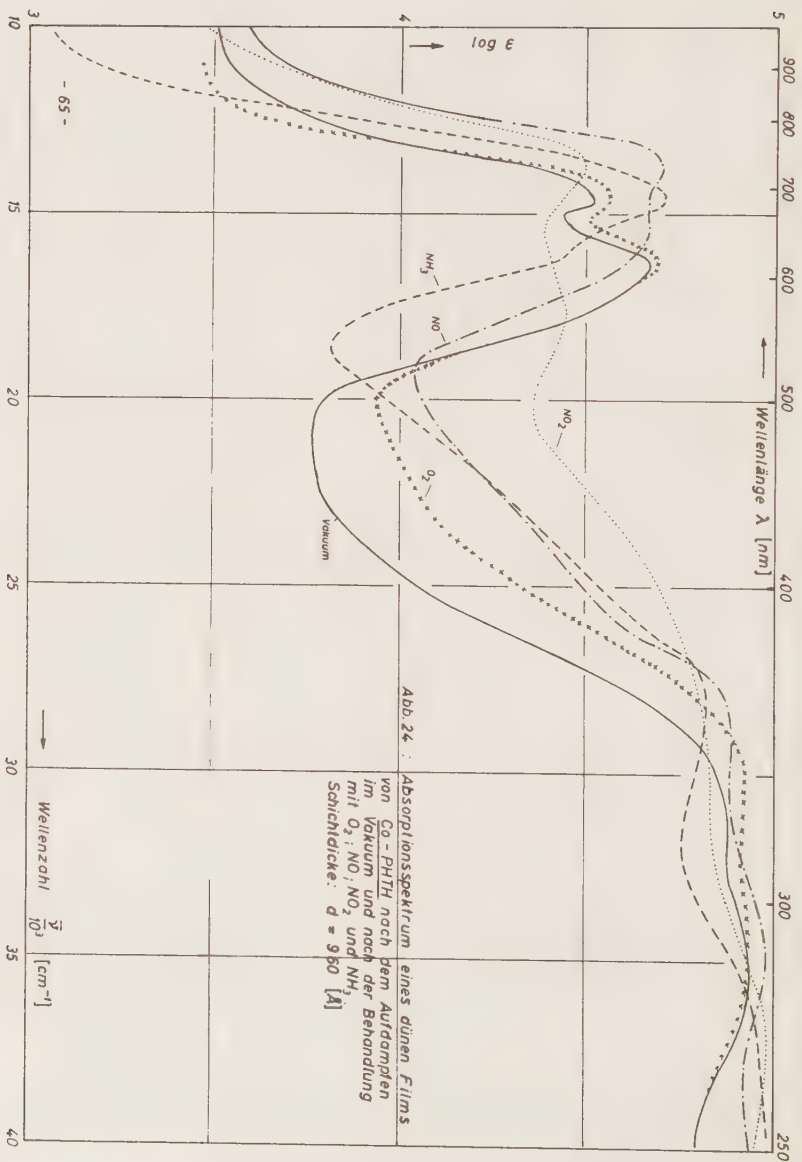
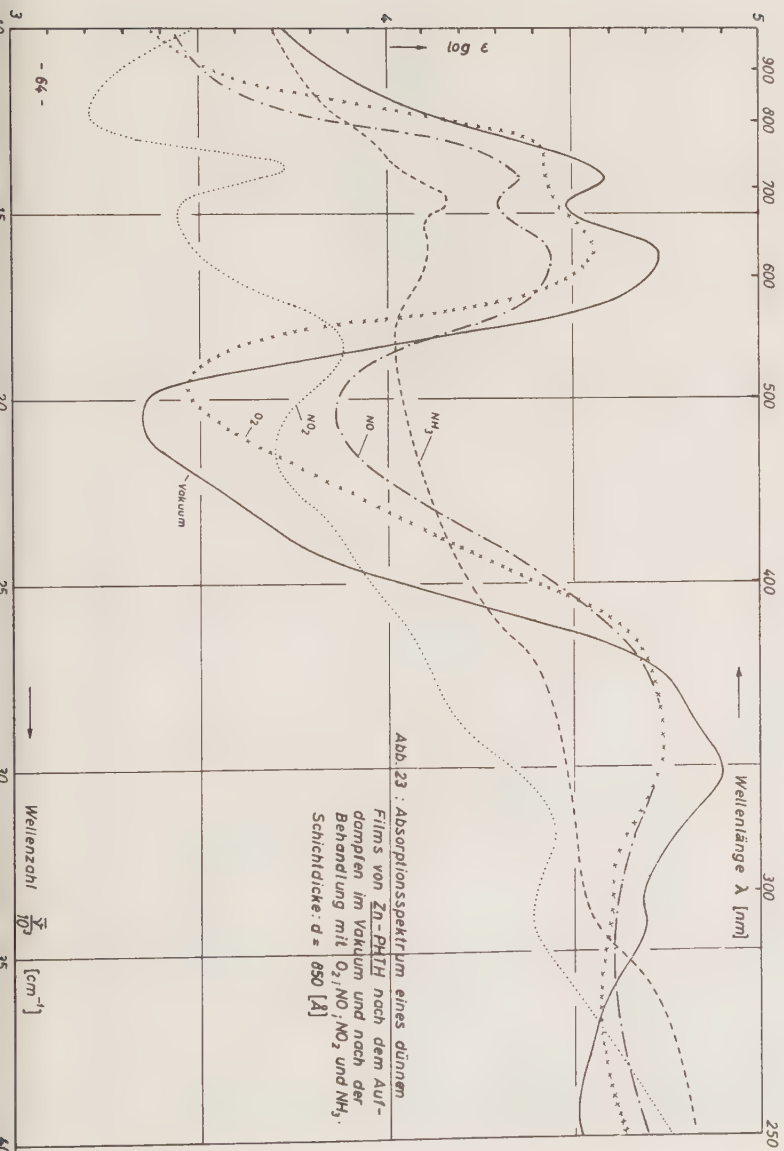
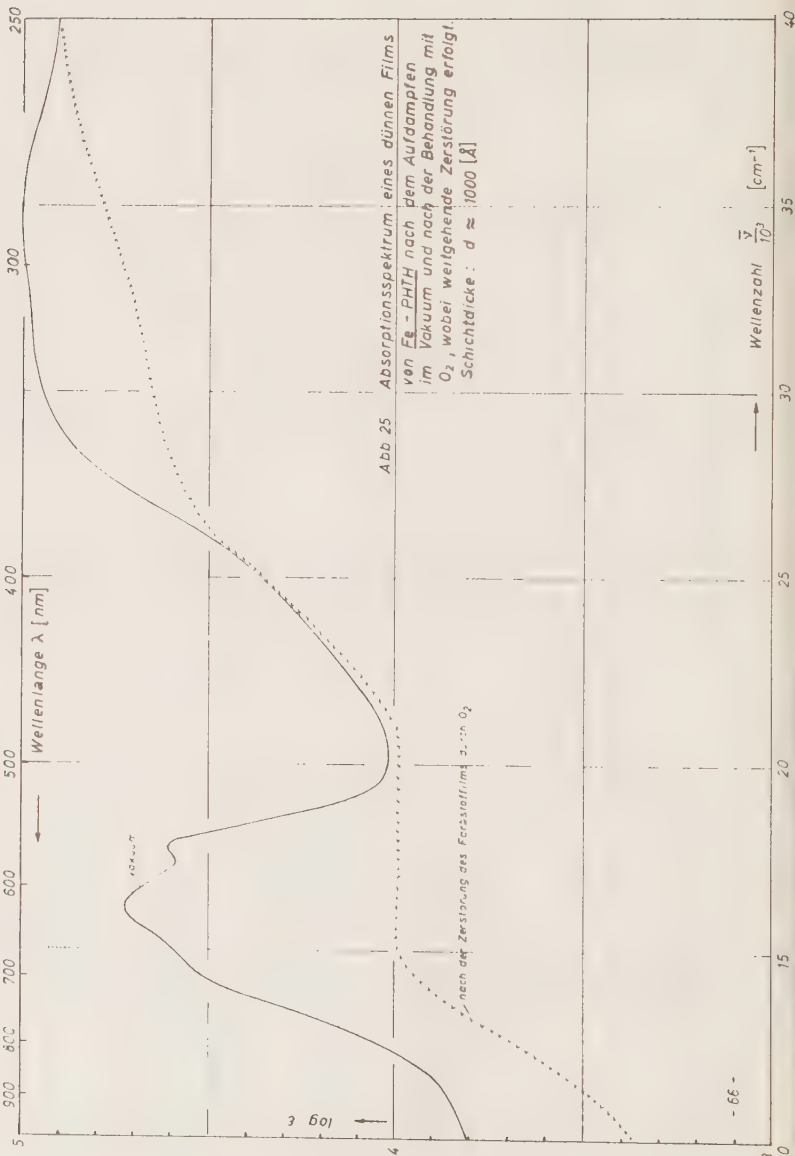
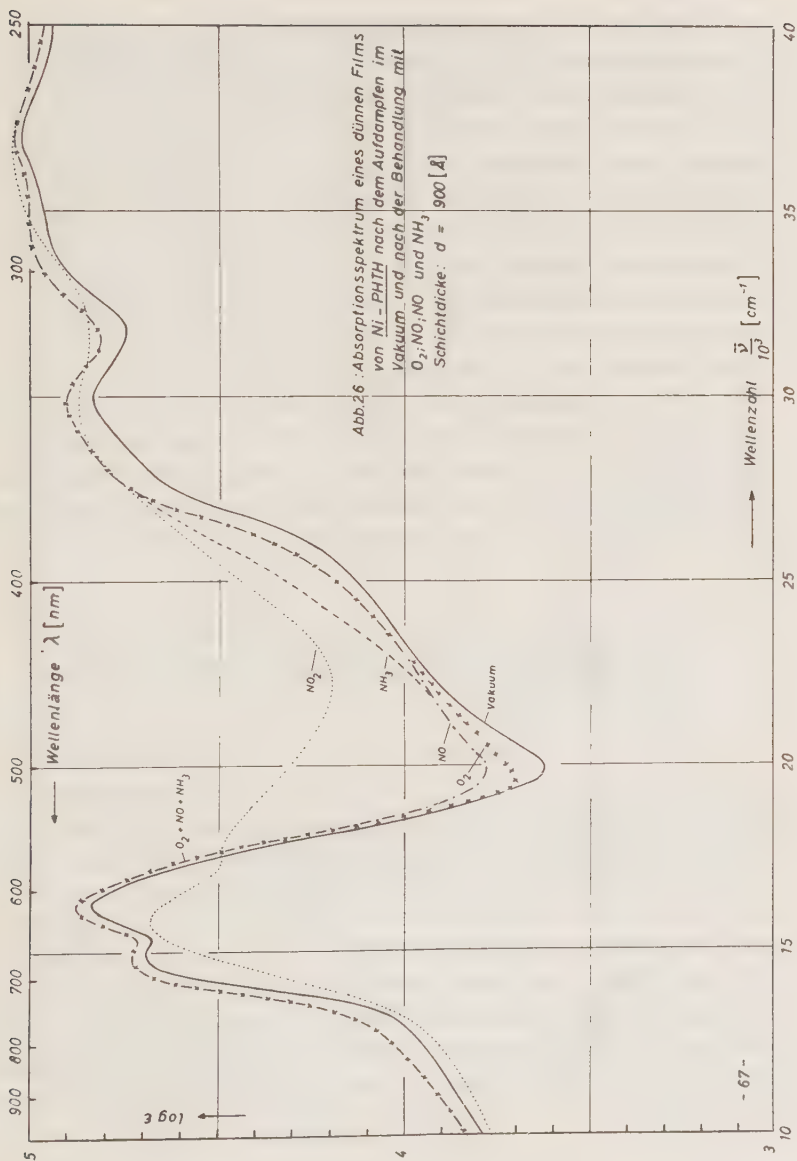


Abb. 24 :
 Absorptionsspektrum eines dünnen Films
 von Co-PHTH nach dem Aufdampfen
 im Vakuum und nach der Behandlung
 mit O_2 , NO , NO_2 und NH_3
 Schichtdicke: $d = 960 \text{ \AA}$







Wie sich bereits bei den Leitfähigkeitsmessungen ergab, sind Fe - PHTH und Zn - PHTH am reaktionsfähigsten. Fe - PHTH wird bereits bei der Sauerstoffbehandlung zerstört, während Veränderungen am Zn - PHTH einen weitgehenden Abbau erkennen lassen. Auch die Sonderrolle des Co - PHTH wird durch das Verhalten dieser Verbindung gegenüber NO und NO₂ deutlich. Es tritt eine ausgeprägte Verschiebung der längstwelligen Bande auf, wobei gleichzeitig die Intensität der benachbarten kürzerwelligen Bande verringert wird. Die Wirkung des NO und NO₂ bleibt auch nach der NH₃ - Behandlung erhalten.

Bei diesen Messungen ist zu bedenken, daß die Veränderungen deshalb besonders deutlich hervortreten, weil es sich um sehr dünne Schichten handelt. An den bis 100 μ dicken Proben, an denen die Leitfähigkeit untersucht wurde, finden sich trotzdem die aufgeführten $\Delta E_D^{(th)}$ - Werte.

6 Diskussion der Meßergebnisse und Deutung des Gas- einflusses auf das Leitfähigkeitsverhalten der Phthalocyanine.

Die wegen des Paramagnetismus von Cu-, Fe- und Co - PHTH gegenüber metallfreiem, Zn- und Ni - PHTH zu erwartende besonders starke Wechselwirkung mit O₂, NO und NO₂ konnte nicht festgestellt werden. Eine Trennung in zwei entsprechende Gruppen auf Grund der experimentellen Ergebnisse ist nicht möglich, obwohl eindeutige Unterschiede sowohl in den Leitfähigkeitswerten als auch in den Anregungsenergien hätten auftreten müssen. Offenbar ist die Wechselwirkung zwischen dem angeregten organischen Rest und den paramagnetischen Gasen so groß, daß der vom Paramagnetismus des betreffenden Moleküls herrührende Wechselwirkungsanteil

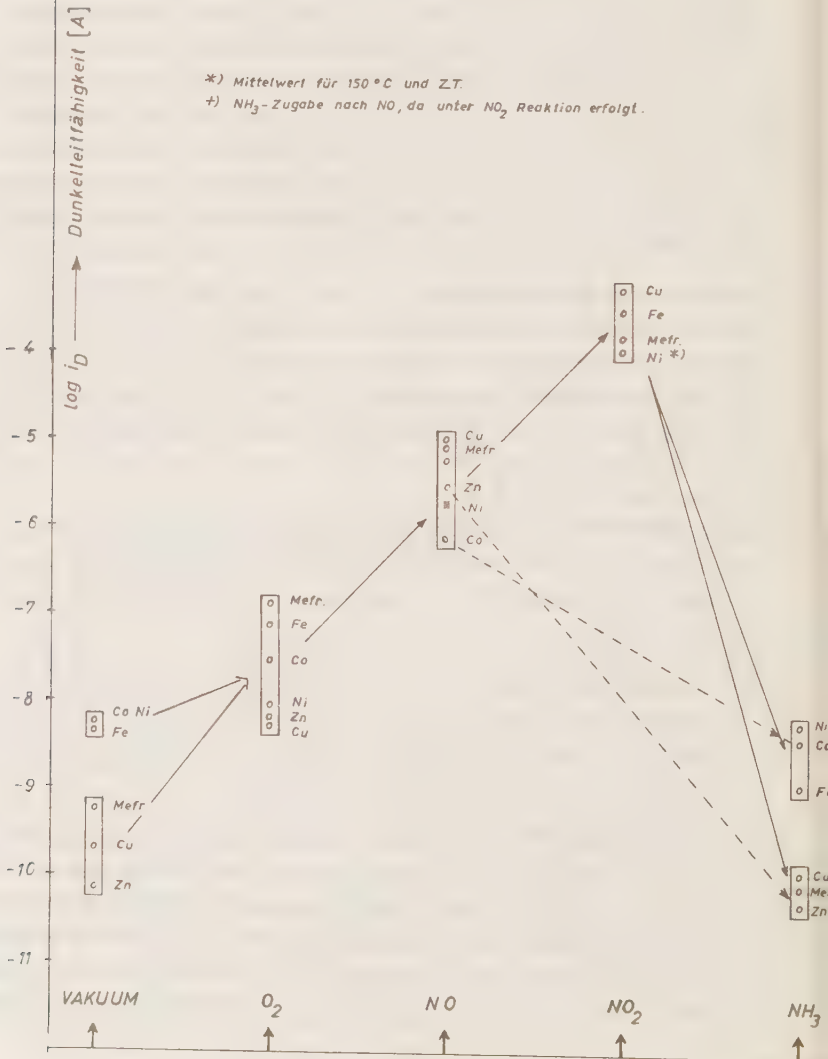
überdeckt wird. Der organische Grundkörper ist selbst weitgehend für das Verhalten der PHTH gegenüber Gasen bestimmend. Damit müßte aber die Höhe der Dunkelleitfähigkeit der Verbindungen im wesentlichen allein vom verwendeten Gas abhängen. Gerade dies wird aber in Abbildung 27 deutlich, wo die Änderungen der Dunkelleitfähigkeit der verschiedenen Phthalocyanine bei 150°C unter O_2 , NO , NO_2 und für das Vakuum dargestellt sind. Dieses Bild bleibt selbst dann erhalten, wenn man bedenkt, daß die Leitfähigkeitswerte bei den verschiedenen Proben des gleichen Phthalocyanins um den Faktor fünf schwanken können.

Während die Messungen von i_D und i_H an einer Probe im Vakuum gut reproduzierbar sind, schwankt die Anfangsleitfähigkeit des gleichen PHTH - Derivats von Probe zu Probe oft um 50%, selbst dann, wenn die Bedingungen während des Aufdampfens eingehalten werden. Dies wird an anderer Stelle für die Herstellung von Farbstoffoberflächenzellen aus der Lösung bestätigt [19].

Die Ergebnisse von Messungen an organischen Halbleitern und Photohalbleitern sind daher unter den gleichen Vorbehalten zu interpretieren, die auch für anorganische Halbleiter gelten:

- a) Unterschiedliche Werte der Anfangsleitfähigkeit können durch Verunreinigungen der Probe verursacht werden, wie sie z.B. bei einer geringfügigen thermischen Zersetzung während der Sublimation entstehen.
- b) Da es sich um Oberflächenzellen handelt, besteht die Frage inwiefern die hier maßgebliche Oberflächenleitfähigkeit durch adsorbierte Gasreste beeinflusst wird. Natürlich kann bei einem Vakuum von 10^{-5} Torr auch nach dem Ausheizen der Probe bei 180°C nicht von einer extrem gereinigten Oberfläche gesprochen werden. Korrekt gesehen

Abb. 27: Dunkelleitfähigkeit verschiedener Phthalocyanine im VAKUUM und unter O_2 , NO , NO_2 , NH_3 bei $150^\circ C$.



sind die gemessenen Wirkungen der Gase als dominierend gegenüber den Wirkungen zu betrachten, die von nicht entfernbaren Restgasmengen wie z.B. Wasser verursacht werden. Nachdem die frisch aufgedampften Schichten einmal bei höherer Temperatur mit O_2 belegt wurden, bleibt wie bereits hervorgehoben ein Teil des O_2 irreversibel adsorbiert. Wahrscheinlich läßt sich auf diese Weise der Unterschied des am Ni - PTH gefundenen $\Delta E_D^{(th)}$ - Wertes im Vergleich zu [9] erklären. Im verstärkten Maße gelten diese Erscheinungen für NO und NO_2 .

Unter diesen einschränkenden Gesichtspunkten sollen die folgenden Erläuterungen verstanden werden.

Auf welche Weise verursachen die Gase die Leitfähigkeitsänderungen? Unter der Voraussetzung elektronischer Ladungsträger sollte die Höhe der Leitfähigkeit im Vakuum im wesentlichen von drei Faktoren bestimmt werden:

- a) Von der Zahl der pro Zeiteinheit gebildeten Ladungsträger (hierfür ist ΔE ausschlaggebend).
- b) Von der Rekombinationsrate, d.h. von der Zahl der pro Zeiteinheit aus dem angeregten in den Grundzustand zurückkehrenden Ladungsträger.
- c) Von der Höhe und Breite der Potentialbarriere, die zu überwinden bzw. zu durchdringen ist. Diese Eigenschaft sollte vor allem in der Temperaturabhängigkeit der Ladungsträrgbeweglichkeit zum Ausdruck kommen.

Wie schon früher beschrieben (s.S.13, Tabelle II), entspricht die Energie $\Delta E_D^{(th)}$ dem ersten angeregten Singulettzustand im Farbstoffmolekül. Die Rückkehr des angeregten Elektrons aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand erfolgt aber außerordentlich rasch ($\sim 10^{-9}$ sec). Innerhalb

dieser Zeit ist aber bei der großen räumlichen Ausdehnung der organischen Moleküle ein Ladungstransport nur möglich, wenn die Ladungsträgerbeweglichkeit $> 100 \text{ [cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}]$ beträgt. Für viele Farbstoffe wird jedoch die Beweglichkeit mit 10^{-3} bis $10^{-5} \text{ [cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}]$ angegeben [29]. Für Anthracen fand KEPLER [30] praktisch temperaturunabhängige Beweglichkeiten der positiven Ladungsträger von $1 \text{ [cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}]$. Bei diesen Beweglichkeiten ist aber ein Ladungstransport im organischen Festkörper zum benachbarten Molekül unwahrscheinlich. Um die trotzdem vorhandenen Leitfähigkeiten zu erklären, werden gewöhnlich Zusatzannahmen gemacht. Entweder wird die Lebensdauer des Elektrons im angeregten Zustand durch einen zusätzlichen Faktor erhöht, z.B. dadurch, daß der unter dem ersten angeregten Singulettzustand liegende Triplettzustand besetzt wird, für den ein Rekombinationsverbot gilt [30], [31], [32] oder es werden Fangstellen für Elektronen angenommen, die nicht von Verunreinigungen herzurühren brauchen ("selftrapping" vergl. [33]). Möglicherweise ist aber auch die Zahl der thermisch angeregten Elektronen so hoch, daß trotz der hohen Rekombinationsrate eine endliche für die Leitfähigkeit ausschlaggebende Gleichgewichtskonzentration von Ladungsträgern bleibt. Diese Annahme wird von RIEHL [34] diskutiert. Dabei ergibt sich, daß z.B. im festen Naphthalin jedes Molekül im Gitter ~ 100 mal pro Sekunde thermisch angeregt werden muß.

Von den aufgezählten drei Faktoren, die die Dunkelleitfähigkeit der Probe hauptsächlich bestimmen, ist zunächst schwer denkbar, daß die Ladungsträgererzeugung (a) so entscheidend durch O_2 , NO , NO_2 und NH_3 beeinflusst wird, daß damit die gemessenen Leitfähigkeitsänderungen erklärt würden. Bei Verwendung einer sogenannten "Sandwich" - Anordnung der Zelle, bleibt nämlich die Leitfähigkeit vom umgebenden Gas

weitgehend unbeeinflusst, was nicht zu erwarten wäre, wenn das Gas einen Einfluß auf die Ladungsträgererzeugung hätte.

Durch die Gasbelegung werden sicher die Oberflächenmoleküle der PHTH - Schichten mehr oder weniger stark polariert. Auf diese Weise sind die Veränderungen an den Spektren im Bereich $\nu = 18000 - 27000 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$ zu deuten. Offenbar erfolgt dabei die Aufhebung von Übergangsverboten (Abb. 21 - 26). Möglicherweise werden außerdem die Potentialbarrieren zwischen den Molekülen erniedrigt. Über das Ausmaß mit dem diese beiden Faktoren - Polarisierung und Erniedrigung der Potentialbarrieren - die Leitfähigkeit organischer Verbindungen beeinflussen, ist bisher wenig bekannt. Es ist jedoch zu bezweifeln, ob die Wirkung der Gase auf diese Weise erklärt werden kann.

Am wahrscheinlichsten ist, daß das Gas eine Änderung der Lebensdauer der Ladungsträger verursacht. Eine zwanglose, wenn auch aus den hier durchgeführten Messungen nicht völlig gesicherte Erklärung der Gaswirkung erhält man unter Berücksichtigung der Tatsache, daß O_2 , NO und NO_2 als Elektronen-acceptoren wirken können. Der Phthalocyaninringkörper ist demgegenüber wegen seines hochkonjugierten Ringsystems ein starker Elektronendonator im Sinne einer EDA - Komplexverbindung, eine Eigenschaft, die durch den Beitrag verstärkt wird, den die freien Elektronenpaare der acht Stickstoffatome geben. Durch Untersuchungen von TSUBOMURA und MULLIKEN [24] ist bekannt, daß einige flüssige organische Verbindungen, die als Elektronendonatoren wirken (Anilin, Dimethylanilin, Triäthylamin u.a.), mit gelöstem Sauerstoff EDA - Komplexe bilden können. Genauer handelt es sich dabei um lockere nichtstöchiometrische Kontaktaggregate, für die man am besten die angelsächsische Bezeichnung CCT ("contact charge transfer") - Komplex verwendet. Die Bildung solcher CCT - Komplexe bedeutet aber, daß an der zwischenmolekularen Wechselwirkung Gas/Fest-

körpermolekül ionogene Grenzstrukturen beteiligt sind. Für eine Elektronenüberführung Festkörpermolekül - Gas-molekül besteht also dann eine endliche Wahrscheinlichkeit, wenn das Festkörpermolekül ein Elektronendonator, das Gas-molekül aber ein Elektronenacceptor ist. Unter der Annahme einer solchen CCT - Wechselwirkung zwischen adsorbiertem O_2 , NO und NO_2 und dem PhthalocyaninGrundkörper, besteht nun die Frage, welchen Einfluß eine solche Komplexbildung auf die Leitfähigkeit hat.

Auf Grund der Messungen von PUTZEIKO [25], TEREININ [26] [27] und AKIMOV [28] mit Hilfe der Kondensatormethode ist bekannt, daß das Vorzeichen der beweglichen Ladungsträger in den Phthalocyaninen positiv ist. Da die bei der Ladungsträgerbildung entstehenden Farbstoffkationen im Gitter unbeweglich sind, müssen wir eine "Defektelektronenleitung" annehmen⁺⁾ .

Die Wirkung der von uns verwendeten Gase läßt sich auf Grund ihrer Acceptorwirkung deuten. Mit der bei der CCT - Komplexbildung auftretenden Ladungsüberführung ist eine Minderung der Rekombinationswahrscheinlichkeit verbunden. Die Zahl der Defektelektronen, die einen Ladungstransport verursachen, wird dadurch vergrößert. Bei gleichbleibendem Elektronendonator (hier also der PhthalocyaninGrundkörper) sollte die Leitfähigkeitsänderung um so größer sein, je größer die Elektronenaffinität des betreffenden Gases ist. Tabelliert ist bisher nur die Elektronenaffinität des Sauerstoffs (vergl. Anmerkung Seite 1). Dem Ergebnis unserer Leitfähigkeitsmessungen nach, müßten die Elektronenaffinitäten von NO bzw. NO_2 entsprechend höher liegen. Dabei ist

⁺⁾ Der Begriff "Defektelektronen" soll für organische Verbindungen mit Vorbehalt gebraucht werden. Er ist unmittelbar mit dem Begriff der effektiven Masse verbunden, deren Einführung aus reinen Zweckmäßigkeitsgründen erfolgt und nur dann sinnvoll ist, wenn zugleich die Voraussetzungen für einen periodischen Potentialansatz gegeben sind (Bändermodell). Diese Voraussetzungen sind für den Fall des organischen Festkörpers noch nicht ausreichend geprüft.

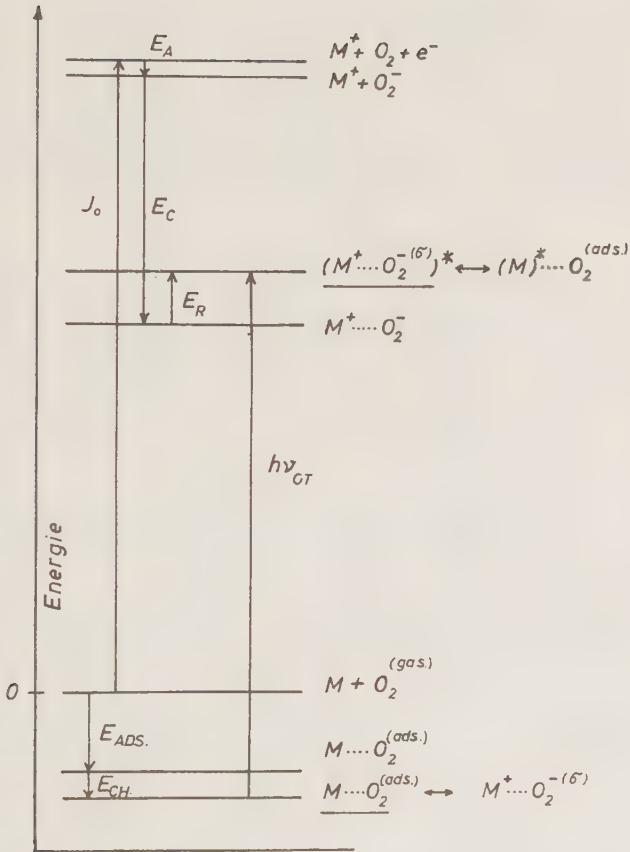


Abb.28 : Energie - Niveau - Schema
zur CCT - Komplex Bildung.
(Bezeichnung siehe Text S.73)

jedoch möglicherweise zu berücksichtigen, daß NO und NO₂ ein Dipolmoment von 0,16 [D] bzw. 0,29 [D] besitzen, während das des O₂ Null ist.

In Abbildung 28 ist zur Skizzierung der energetischen Verhältnisse bei der CCT - Komplexbildung ein Energieschema angegeben, wie es üblicherweise bei den EDA - Komplexen verwendet wird. Hier bedeuten :

- E_{ADS} = Physikalische Adsorptionswärme
(Physisorptionswärme)
- E_{CH} = Chemisorptionswärme (nichtklassischer Anteil
an der Adsorptionswärme)
- J_{O} = Ionisierungsenergie des Phthalocyanins
- E_{A} = Elektronenaffinität
- E_{C} = Coulombsche Anziehungskräfte
- E_{R} = Resonanzanteil der Energie an der CCT -
Komplexbildung.

Leider sind die bekannten Energiegrößen $E_{\text{ADS}} + E_{\text{CH}} = \Delta H$ = meßbare Adsorptionswärme (1 - 10 kcal/Mol), $J_{\text{O}} \sim 6$ [eV], $E_{\text{A}}(\text{O}_2) = 0,15$ [eV] oder = 0,95 [eV] und E_{C} mit zu großen Unsicherheiten behaftet, so daß es nicht möglich ist, die Lage einer $\nu_{\text{h CCT}}$ - Verschiebung des Donatorabsorptionsspektrums zu berechnen. Ferner ist über E_{R} nichts bekannt.

Experimentell sollten sich im Einklang mit diesen Folgerungen Veränderungen an den längstwelligen Absorptionskanten der Festkörperspektren nachweisen lassen, wenn man die dünnen Schichten der PHTH - Derivate mit den entsprechenden Gasen behandelt. Eine kritische Durchsicht der Spektren (Abb. 21 - 26) gibt jedoch nur wenig Anhaltspunkte für eine CCT-Komplexbildung. Zunächst müssen Fe- und Zn - PHTH wegen offensichtlich zu hoher Reaktionsfähigkeit von den Betrachtungen ausgeschlossen werden (Abb. 23 und 25). Cu-, Ni- und

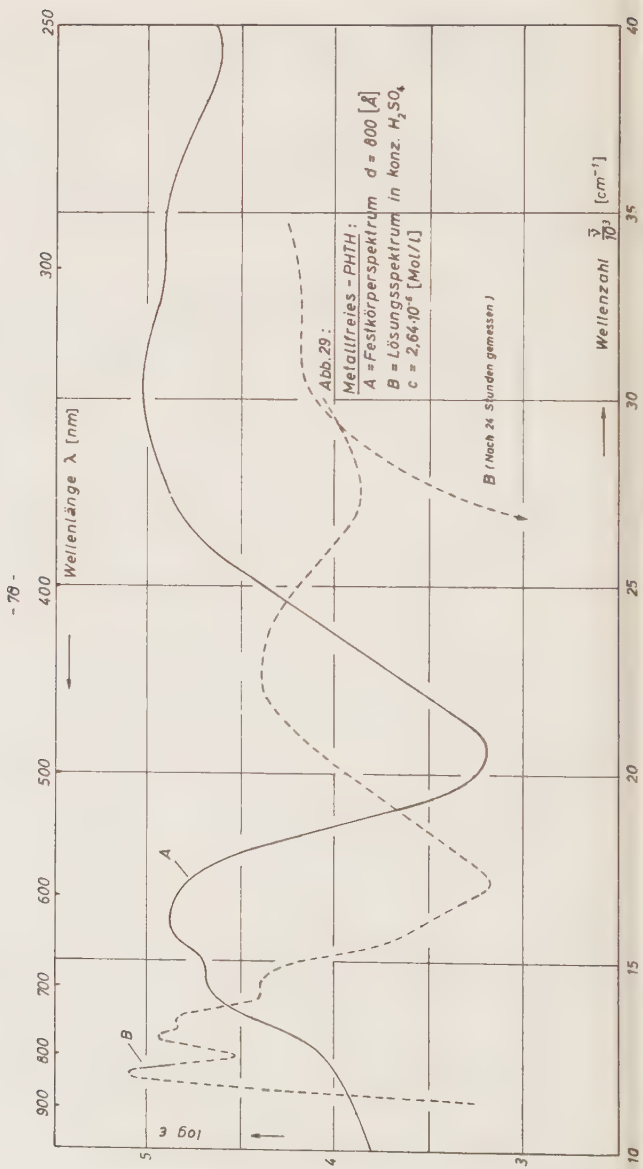
mefr. - PHTH (Abb. 21 , 22 und 26) zeigen, was die Wirkung unter O_2 betrifft, zwar qualitativ einen Effekt in der geforderten Richtung, er ist aber sehr klein und es tritt keine Differenzierung zwischen O_2 und NO - Wirkung auf. Dies wäre auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen zu erwarten gewesen. Allerdings zeigt das mefr.-PHTH richtig den größten Effekt.

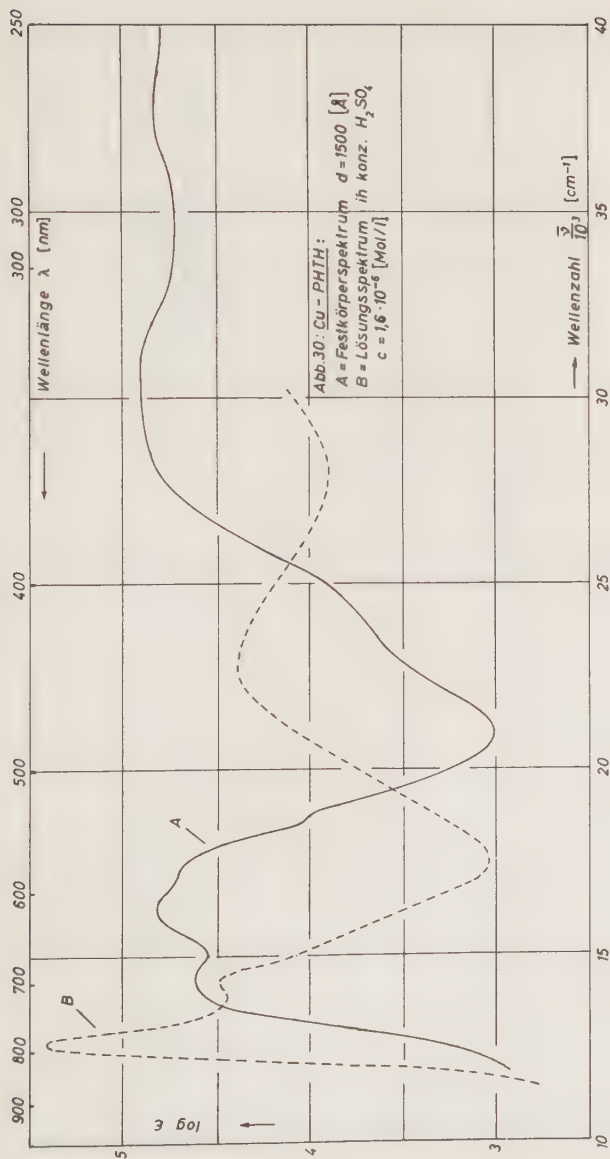
Eine ausgeprägte Gaswirkung läßt sich schließlich am Co-PHTH feststellen (Abb. 24). Lediglich in diesem Fall ist eine zusätzliche Wirkung des NO zu beobachten. Aussagen über den NO_2 Einfluß sind in keinem Fall möglich.

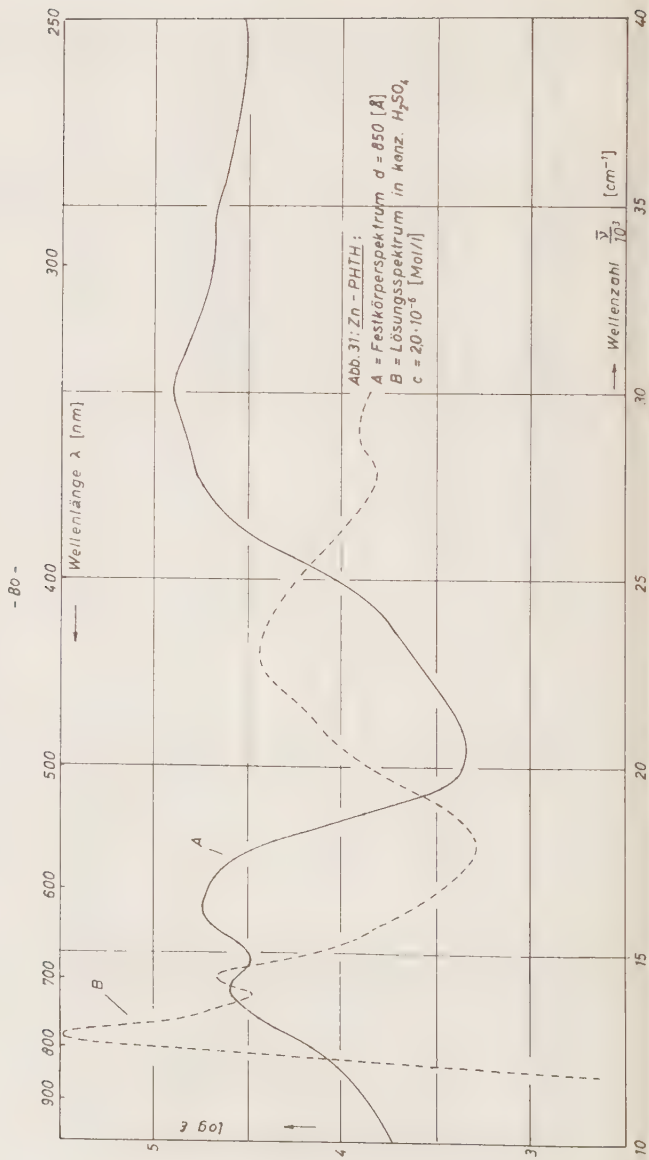
Der zweite ~~nach~~folgende Test auf eine CCT- Komplexbildung der PHTH wäre die Untersuchung der PHTH - Derivate in unpolaren Lösungsmitteln mit O_2 und NO analog dem Versuch von TSUBOMURA und MULLIKEN [24]. Man erhält auch hier keine eindeutigen Ergebnisse, da sich die vorliegenden PHTH - Derivate ausreichend nur in stark polaren Lösungsmitteln lösen, insbesondere in konz. Schwefelsäure. Die Veränderungen, die das Lösungsmittel hervorruft, sind weitaus größer als die durch Gase verursachten. Unter der Wirkung der Säure tritt eine starke bathochrome Verschiebung des gesamten Absorptionsspektrums auf. Die längstwellige Absorptionskante ist in allen sechs Fällen um durchschnittlich $\nu = 3000 [cm^{-1}]$ verschoben⁺⁾ , bezogen auf das mitgezeichnete Festkörperabsorptionsspektrum. Der Vollständigkeit wegen werden die untersuchten Spektren in Abb. 29 - 34 gezeigt.

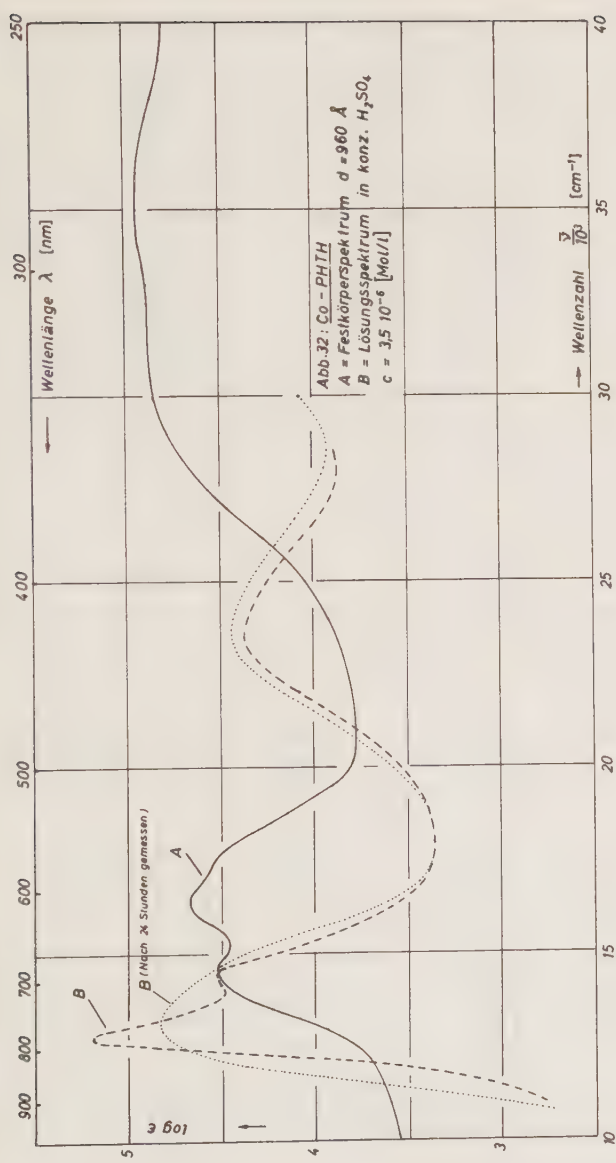
Man ist also gezwungen, nach indirekten Beweisen für die obigen Folgerungen hinsichtlich der Gaswirkung zu suchen. Hier sei zunächst an die Beobachtungen erinnert, die KEARNS, TOLLIN und CALVIN [35] am metallfreien PHTH machten. Wurde diese Verbindung in einer Oberflächenzelle mit o-Chloranil besprüht, so erhöhte sich die Leitfähigkeit um den Faktor 10^7

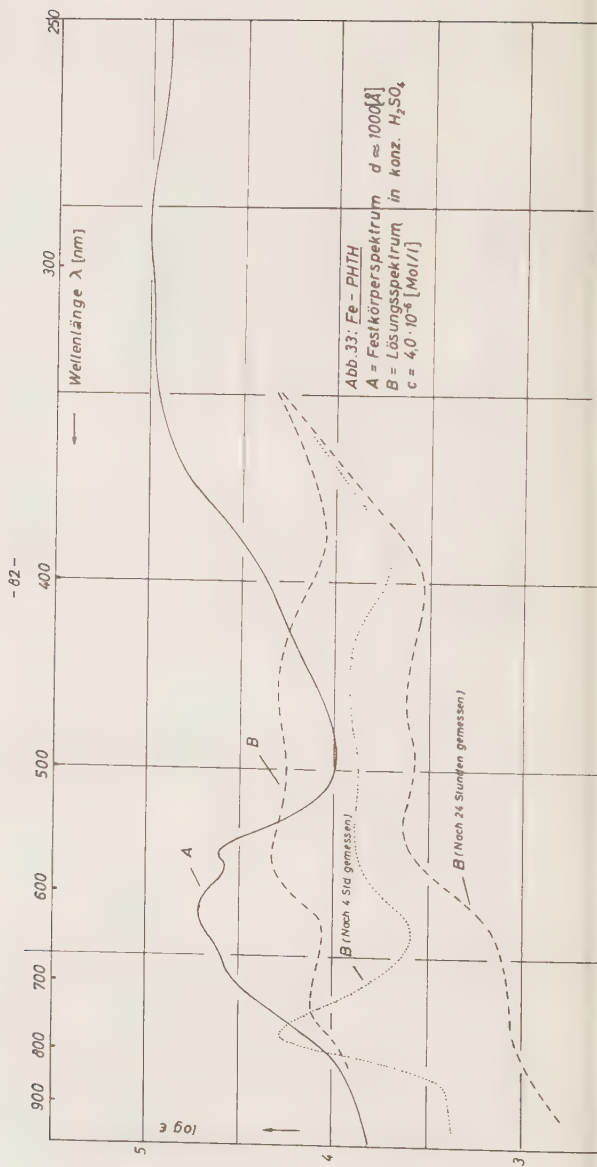
⁺⁾ Zusätzlich tritt bei einigen der in konz. Schwefelsäure gelösten PHTH nach einiger Zeit eine Veränderung oder Zerstörung auf.

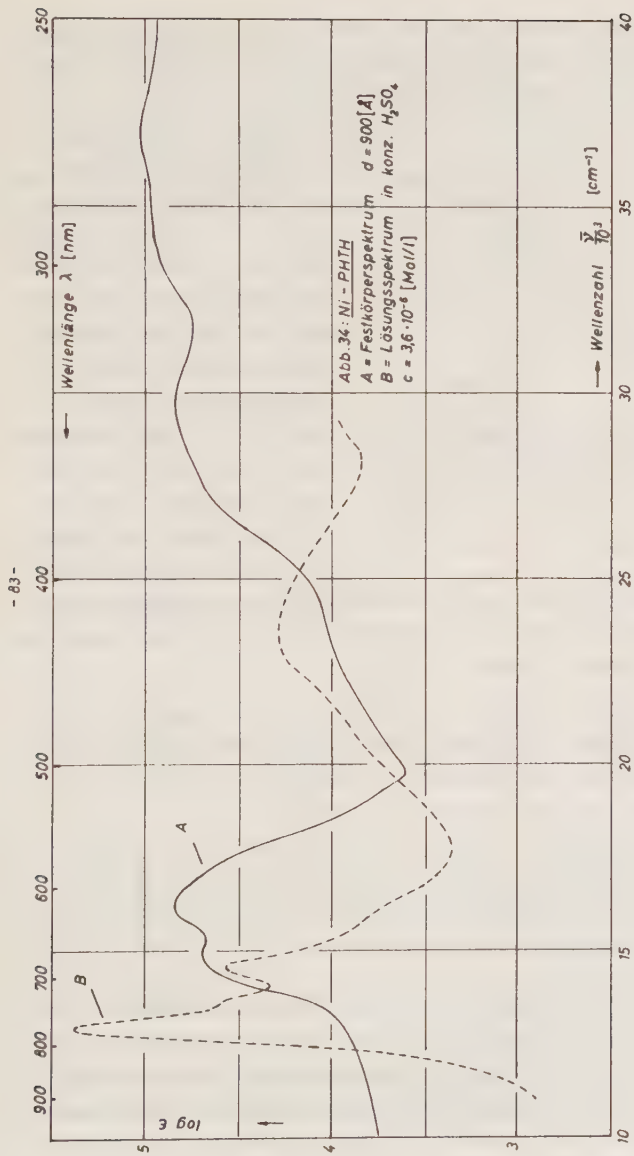












und der Photoeffekt um den Faktor 10^5 . Die Schwellenenergie sinkt dabei auf einen ähnlich niedrigen Wert, wie wir ihn unter NO oder NO₂ fanden (0,2[eV]). Im Falle des o-Chloranils kann mit Sicherheit eine EDA-Komplexbildung ange-

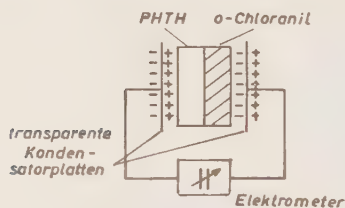


Abb.35: Aufladung eines Kondensators durch Ladungsüberführung in einem EDA-Komplex-System. (nach Kearns, Tollin und Calvin 35)

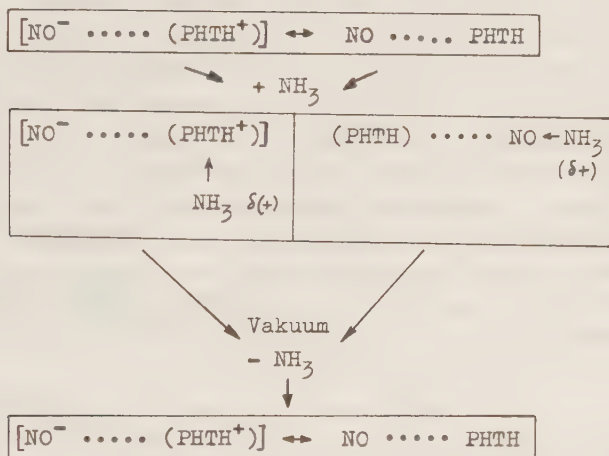
Komplexbildung angenommen werden. Das bereits im Grundzustand des Komplexes ionische Zustände beteiligt sind, beweist die Aufladung des Kondensators in der Anordnung wie Abb. 5 sie zeigt. Die Aufladung wächst, falls durch die transparenten Kondensatorplatten belichtet wird. Dieses Experiment

wird durch Messungen der Elektronenspinresonanzabsorption gestützt, die eine hohe Konzentration von ungepaarten Elektronen ergaben.

In diesem Zusammenhang läßt sich die Wirkung des NH₃ zwanglos einordnen, indem man annimmt, daß NH₃ als Elektronendonator die Komplexbildung der anderen Gase mit dem Phthalocyanin weitgehend aufhebt.

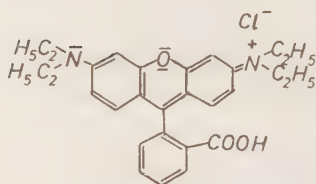
- a) NH₃ reagiert zunächst chemisch mit dem auf der Schicht nach dem Abpumpen bei 150 °C noch vorhandenen NO₂. Über die Reaktionsprodukte herrscht Unsicherheit.
- b) Unter 700 Torr NH₃ ist dann im wesentlichen nur noch die Wirkung des NO aufzuheben (falls vor der NO - Zugabe noch Restsauerstoff auf der Schicht haftete, bildet dieser mit NO → NO₂, das wie unter a) beseitigt wurde). Für die Aufhebung der NO -

Wirkung gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder tritt NH_3 mit dem Phthalocyanin in Wechselwirkung oder aber mit dem NO. Das NO wird dabei nicht abgelöst, denn nach den Leitfähigkeitsmessungen und den Veränderungen an den Absorptionsspektren zu urteilen, wird nach dem Entfernen des NH_3 der durch NO verursachte Zustand wieder eingestellt.

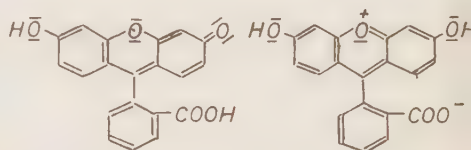


Ein weiteres Argument für die Annahme einer CCT - Komplexbildung ist die Umkehrung der Gaswirkung an verschiedenen anderen Farbstoffen. Besonders deutlich tritt sie im Falle des Rhodamin B hervor. Wie frühere Messungen ergaben [36] verschwindet die Photoleitfähigkeit von Rhodamin B bereits bei wenigen Torr Sauerstoff fast vollständig. Gleichzeitig ergaben Messungen von PUTZEIKO [26], daß im Gegensatz zu den Phthalocyaninen hier Elektronen den Ladungstransport verursachen.

Sauerstoff wirkt auch hier als Elektronenacceptor, der die hier im Gegensatz zu den Phthalocyaninen für die Leitfähigkeit verantwortlichen Elektronen einfängt. Offenbar ist das Verhalten der organischen Farbstoffe gegenüber Gasen geeignet, eine Klassifizierung hinsichtlich der dominierenden Ladungsträgerart vorzunehmen. Auf diesem Gebiet wurde besonders von MEIER [4a-d] umfangreiches Tatsachenmaterial gesammelt. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß beim Rhodamin B vom Grundzustand aus kein Ladungstransport möglich ist [36], während bei den Phthalocyaninen wiederum kein Ladungstransport durch Elektronen im angeregten Zustand erfolgen kann. Dies betrifft eine Grundschwierigkeit des organischen Halbleitergebietes. Bisher ist es nicht möglich gewesen, eine eindeutige Beziehung zwischen Struktur und Ladungsträgerart zu finden. MEIER [4a] weist darauf hin, daß zwei so nahe verwandte Stoffe wie Rhodamin B und Fluorescein sich O_2 gegenüber entgegengesetzt verhalten (Formeln B und C).



B



C

Da scheinbar EDA - Wechselwirkungen in und an festen organischen Verbindungen eine wichtige Rolle spielen, müßte in diesem Zusammenhang auch den im Gitter eingebauten Anionen bei den kationischen Farbstoffen Beachtung geschenkt werden. Hauptsächlich die kationischen

Farbstoffe zeigen eine durch Elektronen verursachte Leitfähigkeit ("n - Leitung").

In Übereinstimmung mit diesem Bild haben diejenigen organischen Festkörper die höchste Leitfähigkeit, in denen Ladungsüberführungsvorgänge zwischen den Gitterbausteinen begünstigt sind. Nach der gegebenen Aufzählung (Seite 3) lassen sich die bisher untersuchten Stoffgruppen nach wachsender Leitfähigkeit wie folgt ordnen :

Aromatische Kohlenwasserstoffe

Farbstoffe

EDA - Komplexe

Alkalimetall - aromat.
Kohlenwasserstoff -
Komplexe

Graphit

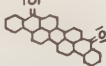
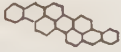
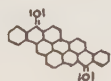
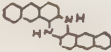
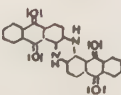
steigende Leitfähigkeit

Es besteht somit die Frage inwieweit die Ladungsträgererzeugung im organischen Festkörper durch eine intermolekulare Mesomerie der Gittermoleküle begünstigt wird. In Lösungen ist der Beitrag, den eine solche intermolekulare Mesomerie zwischen gleichen Molekülen (18) zur gesamten Wechselwirkungsenergie leistet im Vergleich zu den Dispersionskräften gering [37] und nur dann von Null verschieden, wenn



diese identischen Moleküle selbst sowohl Acceptor- als auch Donatorfunktionen tragen. Im Festkörper hat das Vorhandensein solcher funktioneller Gruppen im Gittermolekül einen deutlichen Einfluß auf die Leitfähigkeit. Tabelle VII zeigt eine Auswahl aromatischer Kohlenwasserstoffe, die auf Grund ihrer π -Elektronen Donatoren sind und gleichzeitig die entsprechende Verbindung mit zusätzlicher Acceptor - Funktion (meist $=\bar{O}$) oder aber mit zusätzlicher Donator-Funktion in Form von aromatisch gebundenem Stickstoff ($-\bar{N}\equiv$). Wie man sieht wird stets die Dunkelleitfähigkeit erhöht, wenn die Acceptor - und Donator - Funktion zusätzlich in das Molekül eingebaut wird.

T A B E L L E VII

NAME	FORMEL	SPEZ. WIDERSTAND ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	Ic)
Anthanthren		$1,5 \cdot 10^{19}$	
Anthanthron		$7,7 \cdot 10^{18}$	
Mesonaphtho- dianthren		$4,0 \cdot 10^{18}$	
Mesonaphtho- dianthron		$1,5 \cdot 10^{18}$	
Pyranthren		$4,5 \cdot 10^{16}$	
Pyranthron		$3,9 \cdot 10^{15}$	
Flavanthron		$1,4 \cdot 10^{11}$	
Violanthren		$2,1 \cdot 10^{14}$	
Violanthron		$2,3 \cdot 10^{10}$	
Isoviolanthren		$8,4 \cdot 10^{13}$	
Isoviolanthron		$5,7 \cdot 10^9$	
Indanthrazin		$1,4 \cdot 10^{15}$	
Indanthron		$7,5 \cdot 10^{14}$	

Zusammenfassung

Im Zusammenhang mit Fragestellungen aus der Katalyse werden die Leitfähigkeitseigenschaften von metallfreiem Cu-, Zn-, Co-, Fe- und Ni - Phthalocyanin im Vakuum bzw. unter dem Einfluß von O_2 , NO, NO_2 und NH_3 untersucht und die Schwellenenergie der Leitfähigkeit bestimmt. Die durch die Gase hervorgerufenen Leitfähigkeitsänderungen sind im wesentlichen unabhängig von den Metallzentralatomen der Phthalocyanine; der organische Grundkörper ist also offenbar für die auftretende Wechselwirkung ausschlaggebend. Zur Erklärung dieser Tatsache wird die Bildung von Komplexaggregaten ("contact charge transfer") an der Farbstoffoberfläche angenommen, wobei die Phthalocyanine als Elektronendonatoren wirken, die Gase O_2 , NO und NO_2 als Elektronenacceptoren. Im Vergleich mit dem früher untersuchten kationischen Farbstoff Rhodamin B ergibt sich, daß die durch die Gase am organischen Festkörper hervorgerufenen Veränderungen scheinbar für die jeweils domonierende Ladungsträgerart charakteristisch sind. Es zeigt sich, daß allgemein Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexphänomene einen Einfluß auf die Höhe der in organischen Festkörpern gefundenen Leitfähigkeiten haben können.

Literaturverzeichnis

I Bücher und zusammenfassende Referate

- a) C.G.B.Garret: "Organic Semiconductors"
In : N.B.Hannay: "Semiconductors"
ACS Monograph Nr.140
Reinhold Publish.Corp.N.Y.1959 S. 634-670
- b) R.H.Bube: "Photoconductivity of Solids"
Wiley, New York-London 1960 S. 408-415
- c) H.Inokuchi, H.Akamatu: "Electrical Conductivity
of Organic Semiconductors"
In : "Solid State Physics"
Akadem.Press, New York-London
Vol. 12 (1961) S. 93-140
- d) G.Briegleb: "Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe"
Springer Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg
1961 S. 240-247
- e) D.D.Eley: "Organic Semiconductors"
Research (London) 12 293 (1959)
- f) J.Kommandeur: "Photoconductivity in Organic Single
Crystals"
J.Phys.Chem.Solids 22 339 (1962)

II Im Text zitierte Originalarbeiten

- 1 R.S.Mulliken: Phys.Rev. 115 2012 (1958)
- 2 I.A.Karsanowski: Handbuch des Chemikers Bd.I S.243
VEB Verlag Technik Berlin
- 3 O.Jäntschi: J.Phys.Chem.Solids 21 33 (1961)
und die dort unter 1 und 2 auf-
geführte Literatur

- 4 H.Meier: a) Z.wiss.Photographie,-physik,-chemie:
53 1 (1958)
b) Z.phys.Chem.: 208 325 (1958)
c) Z.phys.Chem.: 208 340 (1958)
d) Z.phys.Chem.: 212 73 (1959)
- 5 B.Rosenberg, : J.Chem.Phys 35 982 (1960)
J.E.Camiscoli
- 6 A.T.Wartanjan: a) J.phys.Chem.UdSSR: 22 769 (1948)
b) mit I.A.Karpowitsch:
J.phys.Chem.UdSSR: 32 178 (1958)
c) Nachr.Akad.d.Wiss.UdSSR:
16 169 (1952)
- 7 D.M.J.Compton, J.Chem.Phys.: 25 1075 (1956)
T.C.Waddington:
- 8 W.G.Schneider, J.Chem Phys.: 25 358 (1956)
T.C.Waddington:
- 9 P.E.Fielding, J.Chem.Phys.: 26 411 (1957)
F.Gutman:
- 10 E.K.Putzeiko, J.phys.ChemUdSSR 30 1019 (1956)
A.Terenin:
- 11 E.K.Putzeiko: Ber.Akad.d.Wiss.UdSSR:
132 1299 (1960)
- 12 R.Neiman, a) J.Chem.Phys. 35 156 (1961)
D.Kivelson: b) J.Chem.Phys. 35 162 (1961)
- 13 J.M.Robertson: "Organic Crystals and Molecules"
Cornell Univ. Press,Ithaca N.Y.
(1953) S. 263
- 14 R.G.Kepler: Phys.Rev. 119 1226 (1960)

- 15 G.Briegleb: "Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe"
Springer Verlag Berlin 1961 S.240-247
- 16 G.Scheibe: Chimia 15 10 (1961)
- 17 H.Hartmann: Z.Naturforschung 15a 993 (1960)
- 18 A.Terenin: Proc.Chem.Soc. London 321 (1961)
- 19 R.C.Nelson: J.Mol.Spectroscopy: 2 439 (1961)
- 20 P.A.Barett, J.Chem.Soc. London 1719 (1936)
C.E.Dent,
R.P.Linstead:
- 21 Gmelin : Handbuch der anorganischen Chemie
8. Auflage (1936) System-Nr. 4 S.485
- 22 D.Kleitmann: US.Dept.of Commerce,Office of
Technical Services Report
PB 111419 (1953)
- 23 W.Felmayer, Abstract booklet for Electrochemical
I.Wolf: Society Meeting S.62 San Frnacisco
(1956)
- 24 H.Tsubomura, J.Am.Chem.Soc. 82 5966 (1960)
R.S.Mulliken:
- 25 E.K.Putzeiko: Ber.Akad.d.Wiss.UdSSR: 67 1009 (1949)
- 26 A.Terenin, Farad.Soc.Discuss. 27 83 (1959)
E.K.Putzeiko,
R.Akimow:
- 27 A.Terenin: Proc.Chem.Soc. 321 (1961)
- 28 R.Akimow: Ber.Akad.d.Wiss.UdSSR 128 691 (1959)
- 29 R.C.Nelson: J.Chem.Phys. 30 1226 (1960)

- 30 R.G.Kepler: Phys.Rev. 119 1226 (1960)
- 31 R.C.Nelson: J.Chem.Phys. 30 406 (1959)
- 32 B.Rosenberg: J.Chem.Phys. 29 1108 (1958)
- 33 H.Wilk: Z.Elektrochem. 64 930 (1960)
- 34 J.Lyons: J.Chem.Soc. London 5001 (1957)
- 35 D.R.Kearns, J.Chem.Phys. 32 1020 (1960)
G.Tollin
M.Calvin:
- 36 K.Hauffe, Z.Elektrochemie 66 316 (1962)
J.Kaufhold:
- 37 G.Briegleb: loc.cit. 15 Seite 8

Lebenslauf

Am 29. Januar 1934 wurde ich als Sohn des Kaufmannes Karl Kaufhold und seiner Ehefrau Erna geb. Welker in Eisenach geboren. Dort besuchte ich auch von 1940 an die Grundschule, später die Ernst Abbe - Oberschule, an der ich 1952 das Abitur bestand. Anschließend war ich für ein Jahr als Chemie - Laborantenlehrling in Eisenach tätig.

1953 verließ ich Eisenach und immatrikulierte mich zum Sommer - Semester 1954 nach Ablegung einer Ergänzungsreifeprüfung an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main für das Studienfach Mineralogie. Zum Sommer - Semester 1955 wurde ich für das Studienfach Chemie zugelassen. Im Januar 1957 bestand ich das Diplomchemiker - Vorexamen. Nach der mündlichen Diplomprüfung fertigte ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Hartmann und Herrn Prof. Dr. K. Hauffe die Diplomarbeit an und bestand das Diplomchemiker - Hauptexamen im Januar 1961. Anschließend begann ich meine Doktorarbeit. Im August 1961 erfolgte meine Eheschließung mit der Studentin der Pharmazie Enke Nagler. Unser erstes Kind Marcus wurde 1962 geboren.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Professor Dr. K. Hauffe von mir als Angehöriger des Physikalisch Chemischen Instituts des Johann Wolfgang Goethe - Universität Frankfurt/a.M. ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer Herrn Professor Dr.K.Hauffe danke ich für den vielseitigen Gedankenaustausch im Rahmen der Themenstellung, sowie für das rege Interesse, mit dem er den Verlauf der Arbeit verfolgte. Mein besonderer Dank gilt auch dem Institutsdirektor Herrn Professor Dr. H. Hartmann für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit. Für die Überlassung von Meßgeräten, Chemikalien und einer Vakuumanlage, sowie für die großzügige finanzielle Unterstützung, die mich während der Doktorarbeit weitgehend von materiellen Sorgen befreite, bin ich der Firma KALLE AG Wiesbaden-Biebrich zu großem Dank verpflichtet.

